

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**EFEITO DE MATÉRIAS-PRIMAS NAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DE MASSAS CERÂMICAS PARA PAVIMENTO
GRÊS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

SIVALDO LEITE CORREIA

FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 1996

**EFEITO DE MATÉRIAS-PRIMAS NAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DE MASSAS CERÂMICAS PARA PAVIMENTO
GRÊS**

SIVALDO LEITE CORREIA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA,
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS.**

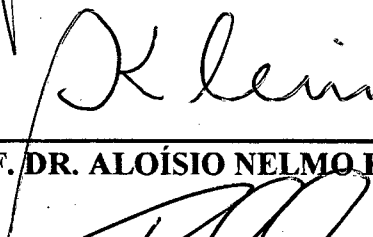


PROF. DR. ORESTES ESTEVAM ALARCON - ORIENTADOR



PROF. DR. ABELARDO ALVES DE QUEIROZ - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:



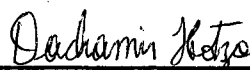
PROF. DR. ALOÍSIO NELMO KLEIN



PROF. DR. HÚMBERTO GRACHER RIELLA



PROF. DR. MÁRCIO CELSO FREDEL



PROF. DR. DACHAMIR HOTZA

**Aos meus pais Sílvia e Maria José,
e à minha filha Gislaine.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Orestes Estevam Alarcon à proposição do tema, orientação e pelo empenho na viabilização da parceria com a indústria cerâmica de pavimento e revestimento.

Agradeço aos professores Aloísio Nelmo Klein, Humberto Gracher Riella, Márcio Fredel e Dachamir Hotza, pela participação como membros da banca examinadora.

Em Florianópolis, no Laboratório de Materiais - LABMAT/EMC/UFSC, agradeço aos doutorandos Adriano Michael Bernardin, João Batista Rodrigues Neto, Vilson João Batista, Jorge H. Echude-Silva e Cristina Doneda. Agradeço aos bolsistas de iniciação científica Alexandre Araújo Valença Lins, Edoardo Poffo e Everaldo Souza pelo auxílio e dedicação na realização de ensaios e confecção de corpos-de-prova. No Laboratório de Sistemas Hidráulicos e Pneumáticos - LASHIP/EMC/UFSC, agradeço ao engenheiro Agnelo Denis Vieira.

Em Criciúma, agradeço à empresa ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho e pelo uso de suas instalações, em particular aos engenheiros Mauro Duarte Mabilde da Silveira, José Ângelo Amboni Bianchi, Francisco Guimarães da Rosa, Ramon Silveira e Stael Martins Rosa. Agradeço ao geólogo Márcio Luís Geremias e aos assistentes de pesquisas Paulo Ricardo Mendonça, Elton Carlos Sorato, Adirlei Cechinel, Edison Luiz Honorato e Ederson Becker.

Ainda na cidade de Criciúma, agradeço ao Centro de Tecnologia Cerâmica - CTC, pelo uso de suas instalações, em particular aos engenheiros Lísias Selmer e Victor Alencastro Garcia. Agradeço aos técnicos Leonardo Costa, Fabiano Raupp Pereira, Fábio Paiva e Juarez de Paulo.

Em Joinville, agradeço à Faculdade de Engenharia de Joinville - FEJ/UFSC, pelo uso de suas instalações, em particular aos professores Masahiro Tomiyama e Marilena Valadares Folgueras.

Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas com as quais mantive contato enquanto aluno de pós-graduação, e que colaboraram para o sucesso desta etapa vencida.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
CAPÍTULO 2 - MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS	03
2.1. Introdução -----	03
2.2. Estrutura dos minerais argilosos-----	03
2.2.1. Argilas -----	03
2.2.2. Caulim-----	05
2.3. Materiais não-argilosos -----	06
2.3.1. Quartzo -----	06
2.3.2. Feldspato e feldspatóide -----	06
2.3.3. Talco -----	07
2.3.4. Carbonato de cálcio e dolomita -----	07
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA PARA ESTUDO DE FORMULAÇÕES	08
3.1. Composição química-mineralógica-----	08
3.2. Análise térmica -----	09
3.3. Efeito do processamento nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas para o suporte -----	09
3.3. 1. Efeito dos parâmetros de processo nas propriedades a seco -----	10
3.3.2. Efeito dos parâmetros de processo nas propriedades do sinterizado -----	10
3.4. Critérios para formulação de massas cerâmicas -----	14
3.4.1. Composição de uma massa cerâmica -----	14
3.4.2. Metodologia para formulação de massas cerâmicas -----	15
3.4.3. Efeito de matérias-primas não-plásticas nas propriedades tecnológicas --	17

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20

4.1. Materiais ----- 20

 4.1.1. Matérias-primas cerâmicas ----- 20

 4.1.2. Massas cerâmicas ----- 20

4.2. Metodologia ----- 21

 4.2.1. Processamento de matérias-primas ----- 21

 4.2.2. Determinação das propriedades fisico-químicas ----- 26

 4.2.3. Medida de propriedades tecnológicas a seco e no sinterizado ----- 27

 4.2.4. Tratamento dos dados obtidos ----- 31

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 32

5.1. Introdução ----- 32

5.2. Determinação das propriedades fisico-químicas e tecnológicas das matérias-primas ----- 32

 5.2.1. Umidade bruta ----- 32

 5.2.2. Composição química-mineralógica ----- 32

 5.2.3. Preparação do pó granulado, compactação e secagem ----- 34

 5.2.4. Propriedades tecnológicas a seco ----- 35

 5.2.5. Resultados das análises térmicas ----- 38

 5.2.6. Coeficiente de dilatação térmica linear do sinterizado ----- 43

 5.2.7. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades tecnológicas do sinterizado ----- 44

5.3. Estudo de formulações de massas cerâmicas para monoqueima ----- 51

 5.3.1. Preparação do pó, compactação e secagem ----- 51

 5.3.2. Influência da adição de matérias-primas não-plásticas nas propriedades fisico-químicas ----- 52

 5.3.3. Influência da adição de matérias-primas não-plásticas nas propriedades tecnológicas a seco ----- 56

 5.3.4. Efeito da adição de matérias-primas não-plásticas no coeficiente de dilatação térmica linear ----- 57

5.3.5. Influência de matérias-primas não-plásticas com a temperatura de sinterização nas propriedades tecnológicas -----	57
---	-----------

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	61
--	-----------

6.1. Conclusões -----	61
------------------------------	-----------

6.1.1. Matérias-primas cerâmicas básicas -----	61
---	-----------

6.1.2. Massas cerâmicas -----	62
--------------------------------------	-----------

6.2. Recomendações para trabalhos futuros -----	63
--	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	64
---	-----------

ANEXO - Tabela dos tratamentos de dados obtidos na determinação das propriedades tecnológicas no compactado seco e sinterizado -----	67
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Diagrama de gresificação -----	12
Figura 2.	Resistência mecânica em função da temperatura máxima de sinterização -----	14
Figura 3.	Metodologia de formulação de massas cerâmicas-----	17
Figura 4.	Densidade aparente a seco em função da quantidade de quartzo adicionado na massa -----	18
Figura 5.	Densidade aparente a seco em função da quantidade de feldspato adicionado na massa -----	18
Figura 6.	Efeito do feldspato e quartzo nas propriedades de retração linear e absorção de água quando adicionados na massa -----	18
Figura 7.	Metodologia utilizada na caracterização de matérias-primas cerâmicas básicas---	22
Figura 8.	Metodologia utilizada na caracterização e estudo de massas cerâmicas monoqueimas de pavimento grês -----	23
Figura 9.	Esquema da prensa de laboratório-----	25
Figura 10.	Molde de aço para a prensa de laboratório -----	25
Figura 11.	Ciclos para as temperaturas de queima de 800 a 1000 °C -----	26
Figura 12.	Ciclos para as temperaturas de queima de 1050 a 1250 °C-----	26
Figura 13.	Esquema do equipamento de medida da densidade aparente-----	28
Figura 14.	Esquema do ensaio de compressão diametral -----	30
Figura 15.	Distribuição granulométrica das partículas primárias da argila C e caulim-----	35
Figura 16.	Distribuição granulométrica das partículas primárias da argilas A e B -----	36
Figura 17.	Distribuição granulométrica das partículas primárias do talco -----	36
Figura 18.	Distribuição granulométrica das partículas primárias do arenito -----	36
Figura 19.	Distribuição granulométrica das partículas primárias do filito e fonolito-----	36
Figura 20.	Densidade aparente a seco das matérias-primas cerâmicas -----	37
Figura 21.	Resistência mecânica a seco das matérias-primas cerâmicas-----	38
Figura 22.	Curvas ATD/ATG da argila C e caulim-----	39

Figura 23.	Curvas ATD/ATG das argilas A e B -----	39
Figura 24.	Curvas ATD/ATG do filito e fonolito -----	40
Figura 25.	Curvas ATD/ATG do arenito -----	40
Figura 26.	Curvas ATD/ATG do talco -----	41
Figura 27.	Curvas de análise dilatométrica das argila A e B -----	41
Figura 28.	Curvas de análise dilatométrica da argila C e caulim -----	42
Figura 29.	Curvas de análise dilatométrica do talco -----	42
Figura 30.	Curvas de análise dilatométrica arenito -----	43
Figura 31.	Curvas de análise dilatométrica do filito e fonolito -----	43
Figura 32.	Coefficiente de dilatação térmica linear de matérias-primas cerâmicas -----	43
Figura 33.	Diagrama de gresificação das argilas A e B -----	45
Figura 34.	Diagrama de gresificação da argila C e caulim -----	45
Figura 35.	Diagrama de gresificação do talco -----	46
Figura 36.	Diagrama de gresificação do arenito -----	47
Figura 37.	Diagramas de gresificação filito e fonolito -----	47
Figura 38.	Densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral em função da temperatura máxima de queima da argila C e do caulim -----	48
Figura 39.	Densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral em função da temperatura máxima de queima das argilas A e B -----	49
Figura 40.	Densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral em função da temperatura máxima de queima do arenito -----	49
Figura 41.	Densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral em função da temperatura máxima de queima do talco -----	50
Figura 42.	Densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral em função da temperatura máxima de queima do filito e fonolito -----	50
Figura 43.	Efeito da adição de fonolito na distribuição granulométrica das partículas primárias da massa cerâmica padrão -----	52
Figura 44.	Efeito da adição arenito na distribuição granulométrica das partículas primárias da massa cerâmica padrão -----	53

Figura 45.	Efeito da adição de fonolito nas curvas ATD/ATG da massa padrão-----	53
Figura 46.	Efeito da adição de fonolito e arenito nas curvas ATD/ATG da massa-----	54
Figura 47.	Efeito da adição de fonolito na curva dilatométrica da massa cerâmica -----	54
Figura 48.	Efeito da adição de arenito na curva dilatométrica da massa cerâmica -----	55
Figura 49.	Efeito da adição de fonolito e arenito na densidade aparente a seco da massa cerâmica-----	55
Figura 50.	Efeito da adição de fonolito e arenito na resistência mecânica a seco da massa cerâmica -----	56
Figura 51.	Efeito da adição de fonolito e arenito no coeficiente de dilatação térmica linear da massa cerâmica -----	56
Figura 52.	Efeito de fonolito na retração linear e absorção de água em função da temperatura máxima de sinterização da massa cerâmica -----	57
Figura 53.	Efeito de arenito na retração linear e absorção de água em função da temperatura máxima de queima da massa cerâmica-----	58
Figura 54.	Efeito da adição de fonolito na densidade aparente e resistência mecânica do queimado em função da temperatura máxima de queima da massa -----	59
Figura 55.	Efeito da adição de arenito na densidade aparente e resistência mecânica do queimado em função da temperatura máxima de queima da massa padrão -----	59

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1.	Classificação dos minerais argilosos-----	04
Tabela 2.	Composição mineralógica de uma massa cerâmica -----	14
Tabela 3.	Características técnicas de pavimentos e revestimentos cerâmicos -----	16
Tabela 4.	Efeito dos materiais não plásticos no coeficiente de dilatação térmica linear -----	19
Tabela 5.	Composição das massas cerâmicas -----	21
Tabela 6.	Umidade bruta de matérias-primas cerâmicas -----	33
Tabela 7.	Análise química das matérias-primas plásticas -----	33
Tabela 8.	Análise química de matérias-primas não-plásticas -----	33
Tabela 9.	Dados das condições de moagem a úmido das matérias-primas -----	34
Tabela 10.	Dados das condições de moagem a úmido das massas cerâmicas-----	51
Tabela A-1.	Avaliação da dispersão dos dados de densidade aparente a seco -----	66
Tabela A-2.	Avaliação da dispersão dos dados de retração linear -----	66
Tabela A-3.	Avaliação da dispersão dos dados de absorção de água -----	67
Tabela A-4.	Avaliação da dispersão dos dados de densidade aparente no sinterizado -----	67
Tabela A-5.	Avaliação da dispersão dos dados de densidade aparente a seco das massas cerâmicas -----	68
Tabela A-6.	Avaliação da dispersão dos dados de retração linear das massas cerâmicas -----	68
Tabela A-7.	Avaliação da dispersão dos dados de absorção de água das massas-----	68
Tabela A-8.	Avaliação da dispersão dos dados de densidade aparente obtida do sinterizado de massas cerâmicas-----	69

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo de propriedades tecnológicas de matérias-primas e massas cerâmicas. Foram utilizados diferentes tipos de argilas, um caulim, um talco, um inerte e dois fundentes. Para a formulação das massas, o inerte e um fundente foram adicionados, separadamente, numa composição industrial monoqueima. Foram determinadas as composições químicas, mineralógicas, a distribuição granulométrica das partículas primárias e o comportamento térmico, através das análises diferencial (ATD/ATG) e dilatométrica.

Para a confecção de corpos-de-prova, foi utilizada a técnica de processamento a partir do pó. No compactado seco foram determinadas a densidade aparente e resistência mecânica; no sinterizado a diferentes temperaturas: retração linear, absorção de água, densidade aparente e resistência mecânica. O coeficiente de dilatação térmica linear foi determinado no sinterizado a 1150 °C.

Foi possível observar que as argilas são adequadas para o processo monoqueima, uma vez que apresentam composição mineralógica formada principalmente por argilominerais caulínicos, e excelentes propriedades tecnológicas no sinterizado: baixa retração linear e absorção de água, com elevada densidade aparente e resistência mecânica. O inerte praticamente não alterou suas propriedades com a temperatura de sinterização. Um dos fundentes apresentou excelente característica de formação de fase líquida em temperaturas de processamento industrial. A adição do inerte na composição industrial aumentou a temperatura de sinterização; a adição do fundente diminuiu a temperatura de sinterização. Em ambos os casos, há um prejuízo nas propriedades tecnológicas.

ABSTRACT

This work consists of a study of technological properties of raw materials and batch compositions for the manufacture of tile products. The raw materials consist of clay minerals, talc, filler and fluxes. In the formulation of the ceramic mass, the filler and one of the fluxes were introduced, separately in the batch for monofiring process. Chemical, mineralogical and particule size distribution analyses were performed for the raw materials. The thermal behavior was investigated using TGA/DTA and thermal expansion analyses.

The specimens were produced using powder metallurgy technology. For the unfired specimens apparent density and mechanical strength were determined. For the fired specimens linear shrinkage, water absorption, apparent density and mechanical strength were determined. The linear coefficient of thermal expansion was determined for the specimen fired at 1150 °C.

The clay materials showed low linear shrinkage and water absorption, and high apparent density and mechanical strength. The filler doesn't change his properties as function of the firing temperature in the 800 - 1250 °C range. The flux showed liquid phase formation in the industry firing temperatures. The addition of the filler in the industrial formulation increases the firing temperature. When the flux was added the firing temperature was reduced. With addition of filler and flux the technological properties were not improved.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Independente dos produtos finais, o processamento cerâmico inicia com a seleção de matérias-primas minerais. Na etapa seguinte do processo é feita a conformação do produto, que pode ser realizada por prensagem, extrusão, fricção ou colagem. As operações de secagem e sinterização produzem o suporte¹. Os efeitos decorativos (que incluem processos de serigrafia) na superfície constituem a etapa final do processo produtivo e são efetuados em grande parte dos produtos cerâmicos.

As modernas técnicas de construção, a crescente competitividade frente aos mercados internacionais e a renovação tecnológica, exigem produtos que satisfaçam aos requisitos fundamentais de alta qualidade e baixo custo. O conhecimento das matérias-primas e o efeito nas etapas de processamento e propriedades do produto final são necessários para se atingir essas exigências.

O Laboratório de Materiais - LABMAT/EMC/UFSC tem contribuído decisivamente para acompanhar essas inovações tecnológicas na área cerâmica. Nos últimos anos, vários trabalhos envolvendo a caracterização de matérias-primas e processamento foram desenvolvidos.

Coelho (1991) estudou o efeito dos parâmetros de processo na compactação de pós cerâmicos. Nesse trabalho, foi analisada a influência da umidade do pó e da pressão de compactação nas propriedades tecnológicas (densidade aparente, porosidade, resistência mecânica) a seco do compactado.

Em seu trabalho, Morgado (1993) fez um estudo de caracterização de argilas de Santa Catarina. Nessa pesquisa, em que participaram o LABMAT e a USP, foram determinadas as análises químicas do material bruto e propriedades tecnológicas (absorção de água, retração linear, densidade aparente, resistência mecânica por flexão e cor) de argilas sinterizadas a 950, 1250 e 1450 °C.

¹ Suporte é o corpo do produto cerâmico, que pode ser esmaltado ou não.

Bernardin (1994) fez um estudo para a utilização da metodologia de Taguchi para otimizar formulações de massas cerâmicas. Utilizando matérias-primas de uma empresa do ramo de pavimento e revestimento, foram determinadas as composições químicas e propriedades tecnológicas (retração linear, absorção de água e resistência mecânica por flexão) do sinterizado nas temperaturas de 1100 a 1200 °C.

O estudo do efeito das condições de moagem a úmido nas propriedades de barbotinas foi realizado por Rodrigues Neto (1994). É analisada a influência de defloculantes e condições de operação (tempo de moagem, materiais, etc) na viscosidade e distribuição granulométrica das partículas da barbotina.

Nos trabalhos em que são determinadas as propriedades no sinterizado de matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas do Estado (Morgado 1993, Bernardin 1994), três características tecnológicas importantes não foram abordadas: o controle da porosidade do compactado a seco, a discussão do efeito da composição mineralógica nas propriedades tecnológicas e a realização de ensaios de análise térmica. As temperaturas de sinterização não abrangem as faixas de 800 a 950 °C e 950 a 1100 °C, cujas propriedades são importantes para a indústria.

Em complementação às pesquisas anteriores, este trabalho, que contou com a colaboração da empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos (Fábrica V), através do Centro de Pesquisa, Criciúma-SC, acrescenta as seguintes características:

- Medição da porosidade total do compactado seco, através do controle da densidade aparente;
- Composição mineralógica das matérias-primas;
- Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG);
- Dilatometria;
- Maiores intervalos de temperaturas de sinterização (800 a 1250 °C).

O objetivo deste trabalho é determinar as propriedades físico-químicas e tecnológicas de matérias-primas e massas cerâmicas.

Mais especificamente, visa-se conhecer as características de matérias-primas e massas cerâmicas, correlacionando-as com as propriedades tecnológicas a seco e no sinterizado a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 2

MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

As matérias-primas utilizadas para a preparação das massas cerâmicas raramente são substâncias puras. Elas estão constituídas por minerais argilosos (argilas, caulins, etc) e não argilosos (feldspato, quartzo, talco, etc), cujas características plásticas ou não-plásticas² são determinadas pelas quantidades predominante dos mesmos numa amostra. Quanto maior o teor de minerais argilosos, mais plástica será a matéria-prima.

Neste capítulo são discutidas as principais características químicas e mineralógicas das matérias-primas usadas nas formulações de massas para a conformação do suporte cerâmico.

2.1. ESTRUTURA DOS MINERAIS ARGILOSOS

2.1.1. Argilas

Entende-se por argila um produto natural, formado por uma mistura de minerais argilosos com outros não argilosos. As propriedades de cada argila serão resultado do efeito de cada um dos seus componentes.

A estrutura das argilas compreende os minerais argilosos, formados por silicatos com estruturas em folhas. Esses filossilicatos se dividem em quatro grupos principais, de acordo com o número de camadas por folha que apresentam [san 89, mil 70]. A tabela 1 mostra esses grupos e suas subdivisões.

a) Grupo da caulinita

Os minerais do grupo da caulinita apresentam uma camada octaédrica de Al e uma tetraédrica de Si-O. Este grupo compreende os filossilicatos com estrutura do tipo Te-Oc (1/1) sem cátions interlaminares [gal 94, san 89, mil 70, sin 63, bal 92].

² Plasticidade é a propriedade que capacita o material modificar sua forma sem ruptura, ao ser aplicado uma força externa, mantendo essa mesma forma, quando cessa a atuação da força [gal 94].

Tabela 1. Classificação dos minerais argilosos [gal 94].

A	Grupo da caulinita	Hidratados	Halloisita
		Não hidratados	Caulinita, Dickita, Nacrita
B	Grupo da mica	Não hidratados	Talco, Pirofilita
		Parcial.Hidratados	Illitas
		Hidratados	Montmorilonita
C	Grupo da clorita	Clorita	

Os minerais desse grupo possuem uma estrutura mais estável, quando comparados a outros minerais argilosos. São raras as substituições. Uma argila que apresenta um elevado teor da estrutura caulinitica terá uma boa estabilidade a altas temperaturas.

Os minerais cauliniticos hidratados têm suas camadas separadas por uma camada de moléculas de água. O mineral halloisita representa esse grupo, o qual é instável, transformando-se em metahallosita por perda de água. A halloisita apresenta fórmula molecular do tipo [gal 94]: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$.

Para os minerais não-hidratados não existe a possibilidade de intercalação de moléculas (água ou outro tipo) ou de íons entre suas camadas. Encontram-se nesse grupo a caulinita, dickita e nacrita [gal 94, san 89].

A caulinita, que tem fórmula molecular $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, apresenta-se na forma de uma massa argilosa de cor branca e, freqüentemente, contaminada com óxidos de ferro, quartzo e micas.

b) Grupo da mica

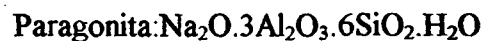
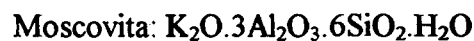
Os minerais desse grupo estão constituídos por três camadas: uma octaédrica de Al ou Mg situadas entre duas camadas hexagonais de tetraedros Si-O, sendo do tipo Te-Oc-Te (2/1). O cátion que une os blocos (2/1) com outro (2/1) é o K^+ [gal 94, san 89, mil 70, sin 63]

No grupo das micas hidratadas encontramos a montmorilonita. Em sua estrutura, as folhas estão separadas por um número variável de camadas de água que podem provocar um inchamento na sua estrutura. As argilas montmoriloníticas (principalmente a bentonita) são utilizadas em baixas proporções para aumentar a plasticidade de uma massa cerâmica.

As micas parcialmente hidratadas são conhecidas como illitas, as quais apresentam fórmula molecular [gal 94, bal 92]: $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, que é a da mica moscovita.

Entre as micas não hidratadas encontram-se o talco, a pirofilita e a mica. Os minerais micáceos não-hidratados, talco e pirofilita, correspondem às fórmulas moleculares: $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ e $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, respectivamente. A diferença estrutural entre os dois está no elemento que ocupa o centro dos octaedros da camada octaédrica: Mg no talco e Al na pirofilita [gal 94]. O conjunto da camada é neutro e não aparecem elementos alcalinos ou alcalinos terrosos.

As micas têm a mesma estrutura do talco e pirofilita porém, apresentam cátions Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , que formam parte do reticulado cristalino. A composição química de algumas micas é:



c) Grupo da clorita

Os minerais do grupo da clorita apresentam quatro camadas de folhas, do tipo Te-Oc-Te/Oc (2/1/1), que consistem de duas octaédricas de Mg alternadas com duas tetraédricas de Si-O. A fórmula geral desses minerais é do tipo: $12MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 8H_2O$ [gal 94, mil 70, bal 92].

2.1.2. Caulim

Os caulins são argilas de alto conteúdo em caulinita e de baixa plasticidade. O sinterizado apresenta alta refratariedade e cor branca. Sua adição à massa contribui para aumentar a temperatura de sinterização e obter produtos com cores mais claras.

Sem tratamento, apresentam um alto conteúdo em sílica e uma granulometria grossa. Após lavado, a sua composição mineralógica é constituída principalmente por caulinita. Outros minerais argilosos (illitas, montmorilonita, etc) e não argilosos (feldspatos, TiO_2 , óxidos de ferro, etc) podem estar presentes.

2.2. MATERIAIS NÃO-ARGILOSOS

2.2.1. Quartzo

O quartzo é a forma cristalina da sílica (SiO_2). É adicionado como matéria-prima nas massas para suportes, na forma de areia quartzítica finamente dividida. Sua introdução na fórmula tem como objetivo a diminuição da plasticidade da composição e/ou aumentar seu coeficiente de dilatação, uma vez que essa matéria-prima apresenta valores de coeficiente de dilatação superiores aos minerais argilosos.

As argilas utilizadas nos processos cerâmicos têm frequentemente um considerável conteúdo em quartzo (cerca de 20 % em massa), na forma de sílica livre, de modo que pode não ser necessária a adição de quartzo em grandes proporções.

2.2.2. Feldspatos e Feldspatóides

Em termos gerais, pode-se considerar como feldspatos um grupo de minerais do tipo aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

A classificação mais frequente consta de três séries feldspáticas segundo o tipo de cátion presente [bal 92]:

- Feldspatos potássicos: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Ortosa);
- Plagioclasas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Albita) e $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Anortita);
- Feldspatos de bário: $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Celsiana).

A característica física mais importante dos feldspatos é a fusibilidade, considerando exclusivamente o ponto de vista industrial. Essa importante propriedade depende da composição química e mineralógica. A fusão começa a partir de 1100°C .

Acompanhando os feldspatos, também têm interesse industrial os feldspatóides, como por exemplo a Nefelina ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$), normalmente localizados em lavras basálticas ricas em potássio. Os feldspatóides se caracterizam por apresentarem uma menor quantidade de sílica e maior conteúdo de Al e Na. Esta característica é importante para a indústria cerâmica uma vez que permite uma maior variabilidade das matérias-primas e produtos cerâmicos utilizando esse tipo de fundente [rui 94].

2.2.3. Talco

O talco é um silicato de Mg de estrutura laminar (3 camadas por folha). Pode se apresentar associado a impurezas, tais como Fe_2O_3 , CaO e óxidos alcalinos. O talco adicionado na massa cerâmica aumenta sua resistência aos ácidos e reduz a expansão por umidade [gal 94].

2.2.4. Carbonato de cálcio e dolomita

São utilizados em massas de produtos porosos, quando não se dispõe de argilas calcárias. É o caso de uma massa branca para revestimento, uma vez que é muito difícil encontrar argilas que forneçam produtos sinterizados de cor branca (baixo teor em ferro) e, ao mesmo tempo, possuam um alto conteúdo em carbonatos. A dolomita pode ser considerada um carbonato duplo de Ca e Mg [gal 94].

- Carbonato de cálcio: CaCO_3 ;
- Dolomita: CaO.MgO.2CO_2 .

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA PARA ESTUDO DE FORMULAÇÕES

Para o estudo de formulação de massas cerâmicas é de fundamental importância o conhecimento da composição química e mineralógica, bem como o entendimento das relações entre processo de fabricação e as propriedades finais do produto.

Neste capítulo, são analisadas as principais variáveis de processamento e seus efeitos nas propriedades tecnológicas a seco e no produto sinterizado. Os critérios de formulação de massas cerâmicas para suportes de pavimentos e revestimentos são discutidos, estudando o efeito de matérias-primas não-plásticas nas propriedades tecnológicas.

3.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA

A composição química tem por objetivo conhecer que elementos (na forma de óxidos) constituem a matéria-prima ou a massa cerâmica e em que proporção. Se a análise química de uma matéria-prima indicar uma elevada perda de massa na calcinação, pode significar um alto conteúdo em carbonatos, o que a torna adequada para revestimentos cerâmicos.

A composição mineralógica determina que minerais argilosos ou não-argilosos formam a matéria-prima. Ela divide os materiais em diferentes grupos, de acordo com o mineral predominante. As propriedades físico-químicas dos materiais cerâmicos são fortemente afetadas pela composição mineralógica. Por exemplo, uma argila caulínica tem como mineral predominante a caulinita. Essa argila apresentará uma maior estabilidade dimensional e temperatura de sinterização mais elevada.

3.2. ANÁLISE TÉRMICA

A técnica mais comum para se conhecer o comportamento dos materiais cerâmicos é a análise térmica, a qual pode ser efetuada por três métodos: análise dilatométrica, diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG).

Nas curvas da análise dilatométrica são registradas as variações dimensionais do corpo-de-prova em função da temperatura, de modo que os valores do coeficiente de dilatação térmica são obtidos a cada ponto, provocados por fenômenos tais como: eliminação de constituintes, reações e transformações estruturais, surgimento de fases viscosas ou líquidas e sinterização. Constatadas as diferentes evoluções da amostra, uma simples avaliação das modificações dimensionais permitirá conhecer o dimensionamento da peça, os possíveis problemas de trincamento em alguma das fases de ciclo de sinterização, deformações, contrações, etc [dám 94]. Na termogravimetria, a variação da massa da amostra é registrada durante o aquecimento e resfriamento. As informações obtidas referem-se às relações entre as mudanças de massa e temperatura, estabilidade térmica e substâncias produzidas durante o aquecimento [pap 94, fue 92, man 95].

A curva de análise térmica diferencial apresenta picos que são relativos a absorção ou perda de calor, como um resultado das variações de energia da amostra. Os dados de ATD registram todas as variações de entalpia e são independentes das alterações na massa. Quando ocorre cristalização, oxidação ou decomposição, curvas exotérmicas são formadas. Outras mudanças, tais como transformação de fases, perda de água de constituição dos minerais argilosos e redução, causam um efeito endotérmico. Mudanças físicas são geralmente endotérmicas, enquanto que as químicas podem ser endotérmicas e/ou exotérmicas [pap 94, fue 92, man 95].

3.3. EFEITO DO PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE MASSAS CERÂMICAS PARA O SUPORTE

Os parâmetros de processo afetam significativamente as propriedades tecnológicas das massas cerâmicas, a seco e no produto sinterizado. Assim, além da composição químico-mineralógica, é de fundamental importância, nas etapas de processamento, ter um controle das variáveis durante a moagem a úmido (tempo de moagem, carga, umidade, defloculação, etc), da compactação (umidade do pó granulado, pressão específica, matriz, etc), da secagem e das condições de sinterização (temperatura máxima, ciclo, patamar, atmosfera do forno, etc).

3.3.1. Efeito do processamento nas propriedades tecnológicas a seco

Cada processo de fabricação tem uma forma diferente de caracterização de massas cerâmicas. Na indústria de pavimentos e revestimentos cerâmicos obtidos por moldagem via compactação, são importantes as seguintes propriedades:

- Capacidade de defloculação (no caso de moagem via úmida);
- Compactabilidade e comportamento a seco.

a) Capacidade de defloculação.

A barbotina deve conter o máximo de sólidos (geralmente maior que 63% em massa) e uma viscosidade não superior a 1700 cP, o que só é possível, na maioria das vezes, com o uso de defloculantes (hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio, etc).

As exigências acima são devido ao fato de que na secagem da barbotina para a obtenção dos grânulos, o atomizador evapora água. O consumo de massa e o custo da operação depende da quantidade de que se deve evaporar e da quantidade de defloculante utilizado. As matérias-primas que permitam um máximo de conteúdo de sólidos e um mínimo de defloculantes são as preferidas.

Um estudo do efeito de matérias-primas e defloculantes nas propriedades da barbotina é feito por Rodrigues Neto [rod 94].

b) Compactabilidade e comportamento a seco.

A compactação é o processo de moldagem universalmente utilizado na fabricação de pavimentos e revestimentos gresificados. As vantagens desse processo são [amo 84]:

- Grande rendimento de produção;
- Facilidade de automatizar o processo;
- Baixa contração de secagem;
- Elevado controle dimensional.

Os principais objetivos da operação de prensagem de peças gresificadas (baixa absorção de água) são a distribuição uniforme do atomizado no molde e a aplicação correta de uma pressão suficientemente elevada que confira à peça as características de compactação uniforme e resistência mecânica a cru desejada.

A distribuição granulométrica das partículas primárias depende das condições de moagem a úmido (moinho, carga, tempo de moagem, etc). A porosidade no compactado cru, que depende da natureza do granulado (distribuição granulométrica, composição) e das variáveis de operação de prensagem (pressão, umidade do atomizado, condições de operação, etc) é uma propriedade física de grande interesse, pois exerce uma grande influência na densidade aparente a seco e nas propriedades físicas da peça crua (por exemplo, a resistência mecânica) [coe 91] e sinterizada (por exemplo, a retração linear e absorção de água) [amo 82].

Para idênticos valores de pressão de compactação e umidade de prensagem, as densidades aparentes a seco mais baixas são obtidas com as distribuições granulométricas mais finas. Com o aumento do tempo de moagem, se reduz o tamanho de partículas mais grossas, aumentando a porosidade do empacotamento das partículas. A compactação máxima (densidade aparente máxima) depende da pressão aplicada. Quanto maior a pressão de prensagem, maior a compactabilidade (densidade aparente a seco) do suporte. Para uma determinada pressão de prensagem, a compactação aumenta com a umidade, até alcançar o valor da umidade crítica. A partir daí, a compactação diminui com o aumento da umidade [amo 82, coe 91].

c) Comportamento na secagem

A matéria-prima úmida pode ser considerada como constituída por partículas rodeadas e separadas por uma película de água. À medida que o processo de secagem avança, essa película vai desaparecendo, fazendo com que as partículas produzam uma contração de secagem.

Contrações bruscas ou diferenças de contração numa mesma peça provocadas por diferença de umidade ou grau de compactação, podem originar tensões, ocasionando rachaduras e quebras no compactado.

As matérias-primas cerâmicas se comportam diferentemente no processo de secagem, dependendo da composição mineralógica e granulometria. Por exemplo, a presença de montmorilonita dificulta a secagem [gal 94].

3.3.2. Efeito do processamento nas propriedades tecnológicas do suporte sinterizado

Além do efeito das condições de processamento a seco, discutidas anteriormente, a etapa de sinterização afeta as propriedades tecnológicas do suporte sinterizado. Seu estudo é

feito analisando a influência do comportamento de matérias-primas e massas cerâmicas com a temperatura máxima alcançada na sinterização. O diagrama de gresificação, a densidade aparente e a resistência mecânica constituem parâmetros importantes para se estudar o comportamento das massas com a temperatura máxima alcançada na sinterização.

a) Diagrama de gresificação

Das propriedades físicas de mais fácil medição e que melhor caracterizam a peça, a retração linear ou a densidade aparente e a absorção de água (diretamente relacionada com a porosidade aberta) são as mais utilizadas para o diagrama de gresificação. São de grande utilidade para definir o intervalo ótimo de queima. Na figura 1 estão representadas as curvas típicas de um diagrama de gresificação. De acordo com o diagrama, na temperatura t_V , a

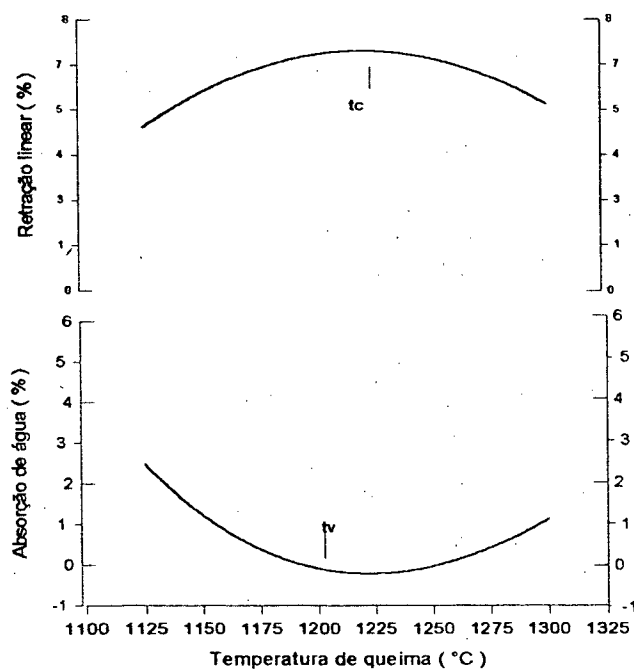


Fig.1. Diagrama de gresificação [esc 81].

porosidade aberta atinge o valor mínimo. Por outro lado, ao aumentar-se a temperatura, ainda pode-se observar um ligeiro aumento na contração linear, que alcança seu valor máximo na temperatura t_C , para então diminuir paulatinamente à medida que se incrementa a temperatura. Isto é devido ao efeito da expansão dos gases no interior da peça, a qual supera a influência da tensão superficial da fase líquida presente.

Além da natureza da matéria-prima (composição químico-mineralógica), outras variáveis para um mesmo material podem influir consideravelmente no diagrama de gresificação. Essas variáveis são: distribuição granulométrica das partículas, a pressão que é submetida a peça na compactação e as variáveis características do ciclo de queima [esc 81, amo 90].

- Influência da moagem

A etapa de moagem é normalmente feita por via úmida, a fim de se conseguir uma maior uniformidade de tamanho das partículas e uma melhor homogeneização da massa. A distribuição granulométrica deve influir na vitrificação e, portanto, nas propriedades da peça.

Quando se aumenta o tempo de moagem do material, obtém-se uma mistura mais íntima dos seus componentes, pois há uma redução do tamanho das partículas, de modo que aumenta o número de contatos por unidade de volume entre os constituintes, o que significa um incremento da velocidade das reações que levam à formação de fase vítrea. Por outro lado, uma moagem muito prolongada pode, ocasionalmente, aumentar excessivamente a porcentagem de partículas finas, reduzindo a fração de partículas grossas, o que pode resultar em um empacotamento mais deficiente, na peça prensada, resultando em uma maior porosidade a cru e originando uma contração excessiva durante o processo de sinterização. Outrossim, a redução do tamanho da partícula pode diminuir a temperatura de vitrificação, que se traduz em um menor intervalo de queima [esc 81, amo 90].

- Influência da pressão e umidade de compactação

Verifica-se uma influência muito grande do grau de compactação a cru nas propriedades do produto queimado. Maior compactação origina uma retração linear e absorção de água menor no produto [amo 83]. Conforme foi discutido anteriormente, quanto maior a pressão e/ou umidade de compactação (até um determinado limite), maior será a densidade aparente a seco, ou seja, o empacotamento será mais eficiente. No sinterizado, os resultados são uma menor retração linear e absorção de água.

- Ciclo de sinterização

As principais variáveis que devem ser consideradas no ciclo de sinterização, além da atmosfera do forno, são a velocidade de aquecimento e o tempo de permanência da peça na temperatura máxima (patamar). Uma modificação nessas variáveis afeta o diagrama de gresificação. Quando se aumenta a taxa de aquecimento, para uma dada temperatura de sinterização, se observa uma diminuição na retração linear máxima e uma elevação na absorção de água. Quanto maior o tempo de patamar de sinterização, menor a absorção de água e maior a retração [esc 81].

b) Resistência Mecânica.

O efeito da temperatura máxima de sinterização na resistência mecânica de uma massa cerâmica foi estudada por Bernardin [ber 94]. A figura 2 mostra o comportamento da resistência mecânica à flexão em função da temperatura máxima de sinterização, para as mesmas condições de moagem, compactação e sinterização (ciclo, patamar, atmosfera, etc.).

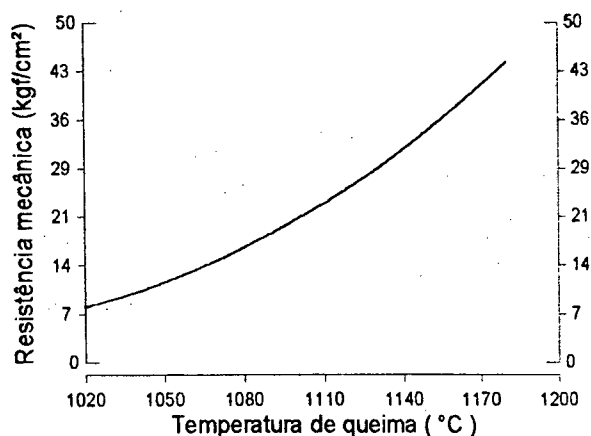


Fig.2. Resistência mecânica em função da temperatura máxima de queima [ber 94].

3.4. CRITÉRIOS PARA FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS

Uma massa cerâmica consiste de uma mistura equilibrada de matérias-primas plásticas e não-plásticas, de forma que atenda aos requisitos com relação às características do produto que se deseja fabricar e seu comportamento durante o processo de fabricação. A tabela 2 apresenta uma composição qualitativa mineralógica de uma massa cerâmica [gal 94].

Tabela 2. Composição mineralógica de uma massa cerâmica [gal 94].

ARGILAS	Minerais argilosos (materiais plásticos)	
	Impurezas (materiais não plásticos)	
ADITIVOS	Não plásticos	Feldspatos, quartzo, carbonatos, talco

3.4.1. Parâmetros tecnológicos de composição de massas cerâmicas

No caso das massas destinadas à fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos, a formação da peça é efetuada por prensagem a seco, com umidade em torno de 6 %. Uma massa é adequada para a fabricação de um determinado produto quando satisfizer as seguintes condições [gal 94]:

- A relação entre materiais plásticos e não plásticos deve conferir à massa uma plasticidade suficiente para facilitar uma boa compactabilidade, com uma razoável resistência mecânica a verde e a seco.
- Para uma moagem a úmido, a massa deve ser facilmente defloculável;
- A massa deve possuir uma composição químico-mineralógica equilibrada, de forma que o produto sinterizado tenha as características tecnológicas exigidas (dilatação térmica, resistência mecânica, porosidade, etc.);
- Dentro de certos limites, a massa deve ser insensível às possíveis variações da temperatura de queima.

Antes de formular uma massa é necessário dispor de informações à cerca das seguintes características [gal 94, unv 85]:

- Matérias-primas disponíveis;
- Propriedades do produto a fabricar;
- Variáveis do processo de fabricação.

A massa formulada deverá se ajustar ao processo de fabricação e conferir ao produto todas as características exigidas, considerando também que o custo deve ser o mínimo possível. Em uma primeira aproximação, pode-se supor que as propriedades das matérias-primas utilizadas são aditivas, embora que isto não seja rigorosamente correto, mas o que permite dar um enfoque inicial à formulação a partir da caracterização das matérias-primas disponíveis. A figura 3 mostra, em diagrama de blocos, o processo de formulação de massas cerâmicas [gal 94].

Conforme o esquema, faz-se necessário definir as propriedades requeridas do produto a fabricar. As características técnicas dependem da composição da massa e do processo de fabricação, tais como:

- Constância dimensional;

- Resistência mecânica;

- Porosidade, etc.

Deve-se considerar também o comportamento da massa durante o processo de fabricação:

- Compactabilidade;

- Plasticidade;

- Comportamento na secagem;

- Comportamento na sinterização.

As características técnicas dos produtos de pavimentos cerâmicos são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Características técnicas de pavimentos cerâmicos sinterizados pelo processo de biqueima e monoqueima [gal 94].

Característica técnica	Biqueima	Monoqueima
Temperatura de queima (°C)	1000/1050	1100/1180
Retração linear (%)	aprox. 0,5	4 - 6
Absorção de água (% massa)	13 - 16	3 - 6
Resistência mecânica à flexão a seco (MPa)	> 3,0	> 2,5
Resist. mecânica à flexão no queimado (MPa)	> 15,0	> 30,0
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	> 1,85	> 1,85
Densidade aparente no queimado ((g/cm ³)	> 2,00	> 2,00

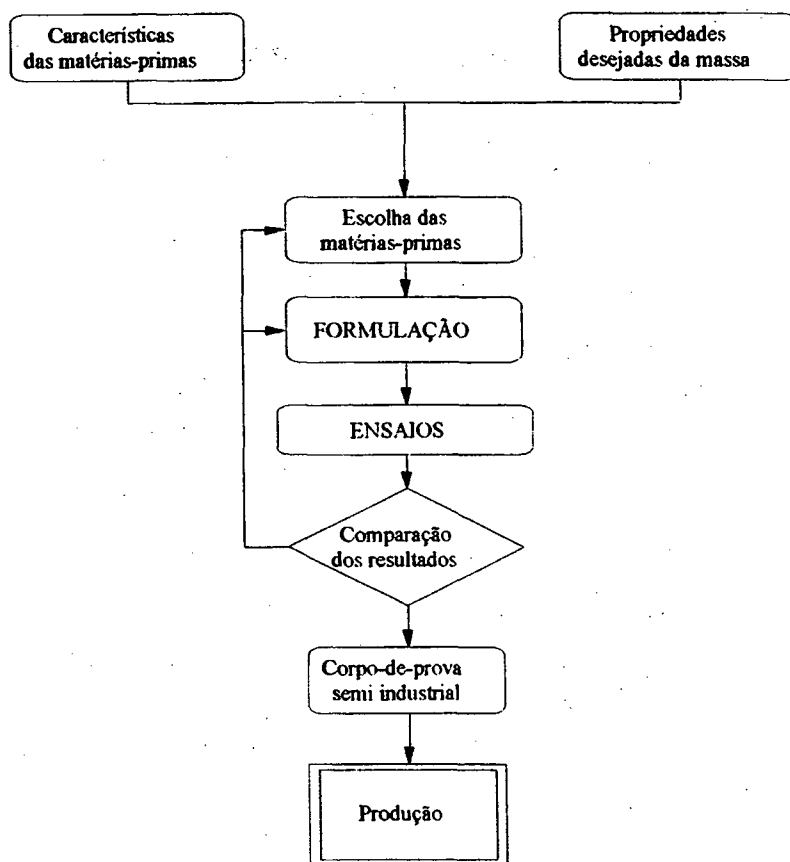


Fig. 3. Diagrama esquemático mostrando o caminho para formulação de massas cerâmicas [gal 94].

3.4.2. Efeito das matérias-primas não-plásticas nas propriedades tecnológicas das massas cerâmicas

O quartzo e o feldspato modificam as principais propriedades das massas nas etapas de processamento e no produto final. Seu efeito na densidade aparente a seco, no diagrama de gresificação e no coeficiente de dilatação térmica linear é mostrado abaixo.

a) Densidade aparente a seco

As figuras 4 e 5 apresentam o efeito do quartzo e feldspato na densidade aparente a seco, quando adicionados em uma massa [ccb 92]. A introdução das matérias-primas não-plásticas quartzo e feldspato aumentam a densidade aparente a seco de uma massa. De acordo com as figuras, essa propriedade alcança um valor máximo, para uma dada quantidade de matérias-primas.

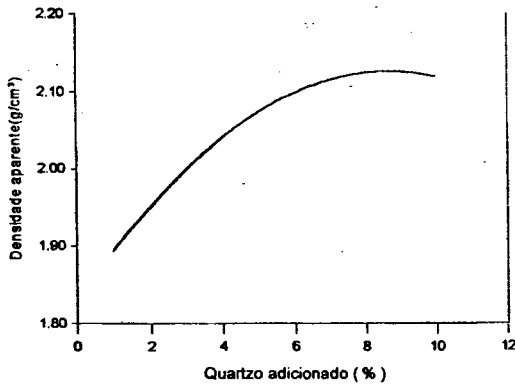


Fig. 4. Densidade aparente a seco em função da quantidade de quartzo adicionado na massa [ccb 92].

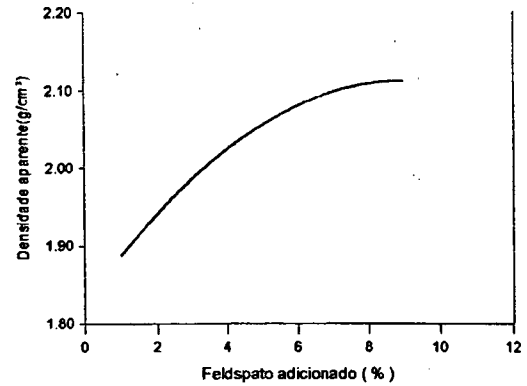


Fig. 5. Densidade aparente a seco em função da quantidade de feldspato adicionado na massa [ccb 92].

b) Diagrama de gresificação.

A adição de feldspato na massa reduz a temperatura de gresificação e diminui o intervalo de queima; o quartzo tem efeito contrário, aumentando a temperatura de gresificação. Por outro lado, a retração linear máxima se reduz ligeiramente ao aumentar o teor de não plásticos (quartzo e feldspato), conforme mostrado na figura 6 [esc 81].

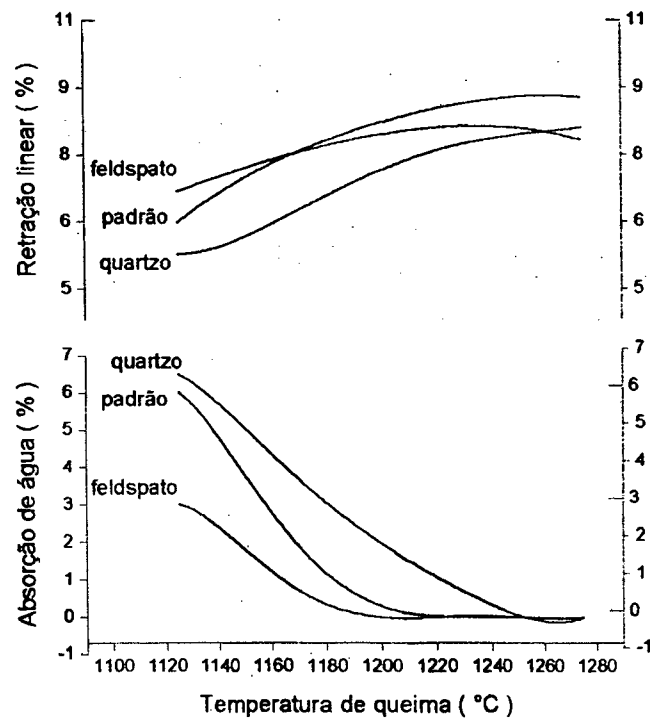


Fig. 6. Efeito do feldspato e quartzo nas propriedades de retração linear e absorção de água quando adicionados na massa [esc 81].

c) Coeficiente de dilatação térmica.

O feldspato, a hematita e o quartzo são espécies mineralógicas que tendem a aumentar o coeficiente de dilatação da massa. A tabela 4 apresenta o comportamento desses materiais nessa importante propriedade física [unv 85].

Tabela 4. Efeito dos materiais não-plásticos no coeficiente de dilatação térmica do sinterizado [unv 85].

Matéria-prima (%)	Massa A	Massa B	Massa C	Massa
Quartzo	65,75	69,69	70,49	73,21
Feldspato	2,73	2,74	2,22	1,67
Hematita	1,24	1,43	0,87	0,80
$\alpha \cdot 10^7(20-520^\circ\text{C})$	59	65	76	63

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS.

4.1.1. Matérias-primas cerâmicas

Para a realização do trabalho, foram estudadas matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas de pavimento e revestimento do Sul de Santa Catarina. As matérias-primas, que consistiam de três argilas, caulim, arenito, filito, fonolito e talco, foram amostradas dos depósitos das empresas cerâmicas da forma que são usadas nos processos industriais cerâmicos. A quantidade de material retirada foi de acordo com as técnicas estatísticas de quarteramento [san 89], sendo obtido cerca de 5 kg para cada uma das matérias-primas.

4.1.2. Massas cerâmicas

A partir de uma massa industrial monoqueima para pavimento, cuja composição era formada pelas matérias-primas cerâmicas descritas acima, foram efetuadas modificações na quantidade de arenito (areia com alto conteúdo em quartzo) e fonolito (feldspatóide). Essas alterações foram feitas objetivando obter melhores resultados nas propriedades a seco e no sinterizado, seja na etapa de processamento ou no suporte final. A tabela 5 mostra as formulações das massas utilizadas. A massa industrial padrão foi denominada de M_1 . A adição de fonolito foi de 3 g/ 100 g de massa padrão (massa M_2) e 6 g/ 100 g de massa padrão (massa M_3). No caso do arenito, as quantidades adicionadas foram: 5 g / 100 g de massa padrão (massa M_4) e 10 g/ 100 g de massa padrão (massa M_5).

Tabela 5. Formulação das massas cerâmicas.

Matéria-prima	Quant. (g)				
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Argila A	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Argila B	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Argila C	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Caulim	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Arenito	3,0	3,0	3,0	8,0	13,0
Fonolito	10,0	13,0	16,0	10,0	10,0
Filito	31,0	31,0	31,0	31,0	31,0
Talco	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	100,0	103,0	106,0	105,0	110,0

4.2. METODOLOGIA

O estudo foi realizado de acordo com a metodologia descrita nas figuras 7 e 8. Na primeira parte (figura 7) são estudadas as características físico-químicas e tecnológicas das matérias-primas individuais. Na segunda etapa, figura 8, as mesmas matérias-primas são utilizadas em uma massa para pavimento gresificado, onde são feitas modificações na formulação.

4.2.1. PROCESSAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

a) Preparação do pó granulado

Inicialmente as matérias-primas brutas foram secas em forno FISHER a 110 °C até massa constante, sendo determinada a umidade bruta de cada uma.

- Moagem a úmido

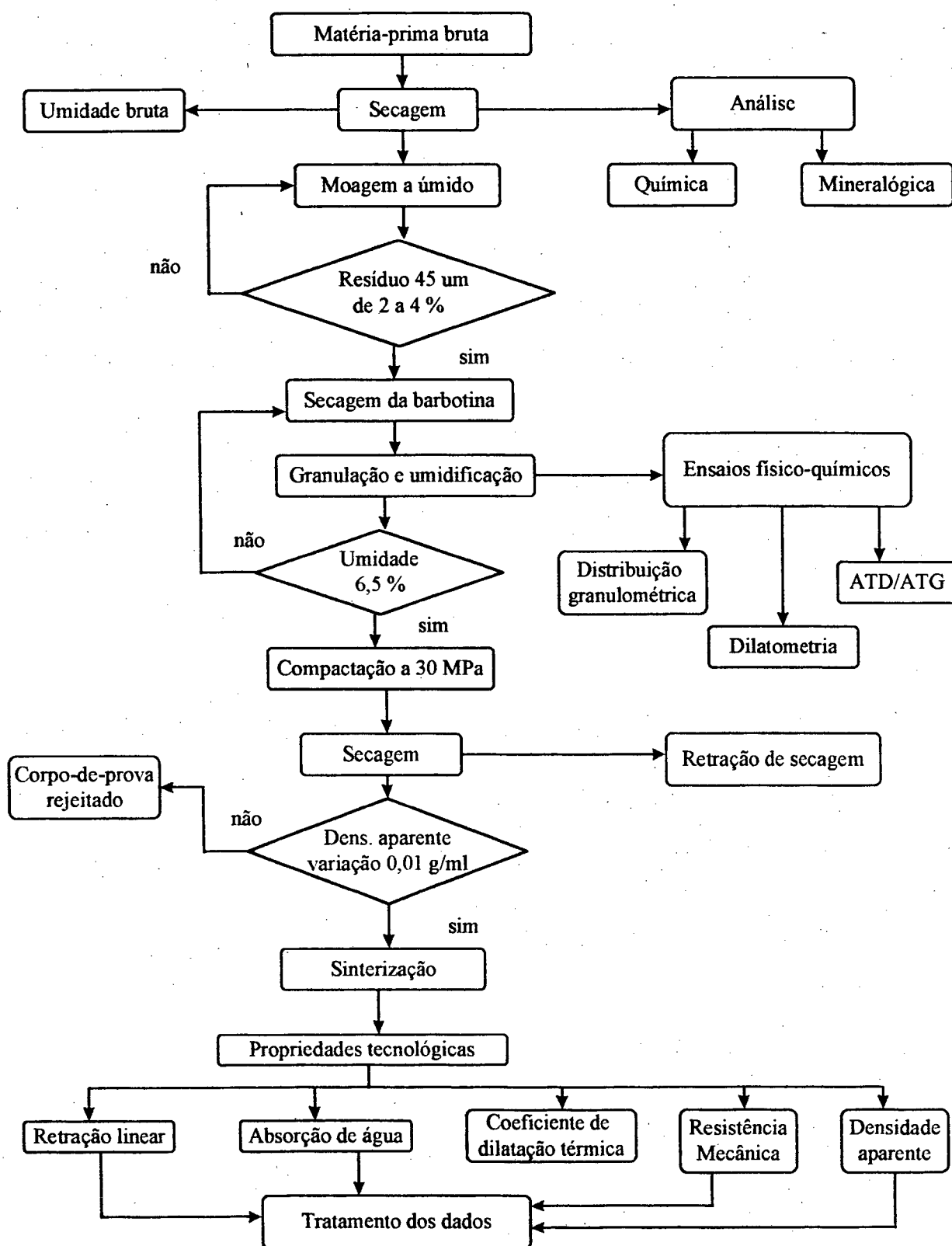


Fig. 7. Metodologia utilizada na caracterização de matérias-primas cerâmicas.

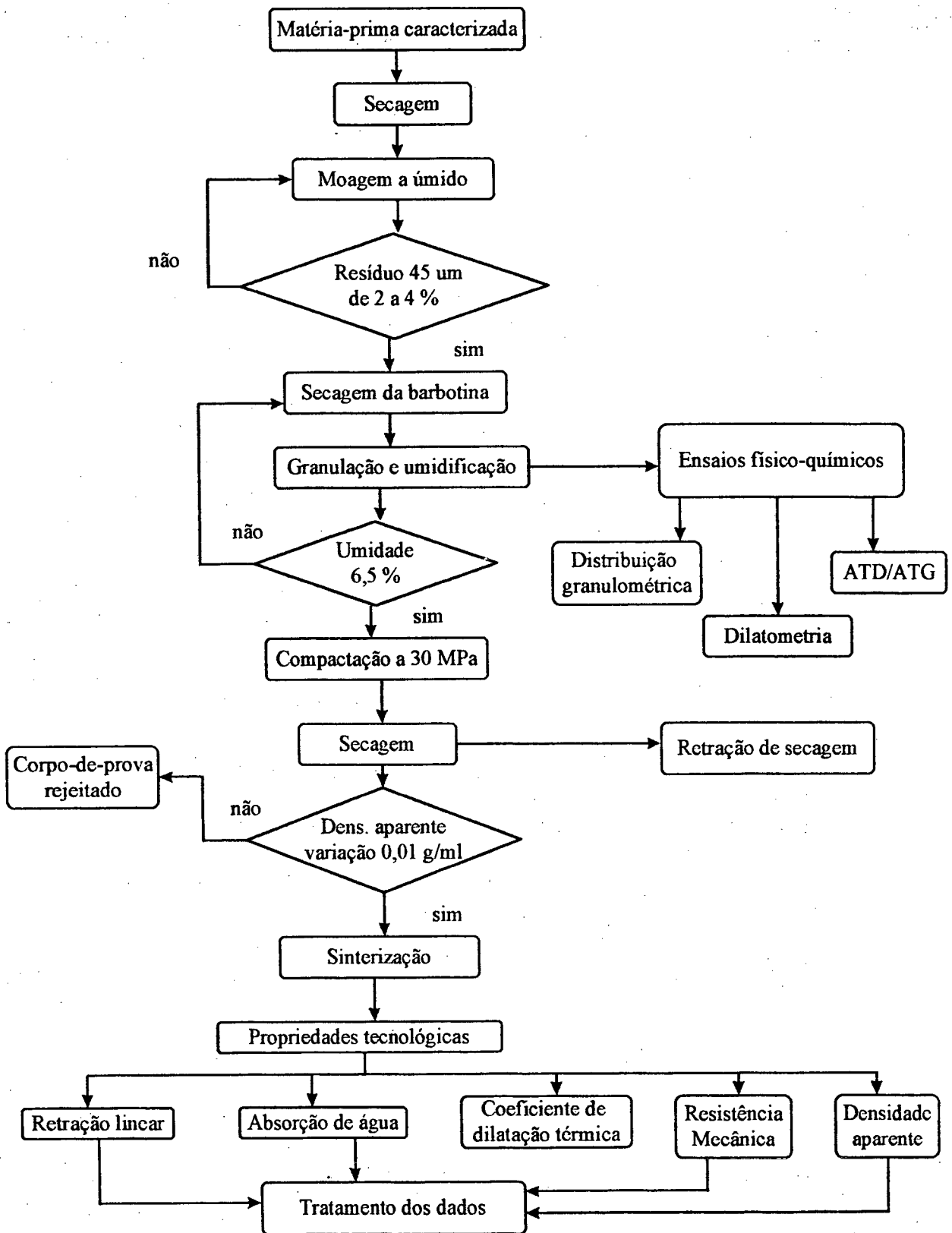


Fig. 8. Metodologia utilizada no estudo de massas cerâmicas para pavimento gresificado.

As matérias-primas secas e trituradas foram moídas em moinhos de bolas de laboratório de 5 litros. A carga utilizada foi de esferas de alumina e consistia de 10% de bolas grandes (38mm), 30% de bolas médias (29mm) e 60% de bolas pequenas (19mm). A quantidade de água adicionada (para uma quantidade constante de 1 kg de sólido seco) e o tempo de moagem variaram de acordo com o tipo de matéria-prima. No caso das massas, o tempo de moagem foi o mesmo (1 hora) para todas as formulações. Foi adotado como controle de moagem, em ambos os casos, o resíduo 45µm entre 2 a 4%, determinado em peneira malha 325 mesh (45µm) marca BRONZINOX. A rotação do moinho foi de 30 rpm. A massa de água de moagem foi calculada pela equação:

$$M_a = M_s \cdot \left(\frac{X}{1-X} \right) \quad (1), \quad \text{onde:}$$

M_a = quantidade de água a ser adicionada (g);

M_s = massa de sólido seco (g);

X = umidade de moagem (%).

- Granulação e umidificação

A barbotina proveniente da moagem a úmido foi seca em forno FISHER na temperatura de 110 °C até massa constante.

O material seco foi triturado com martelo, passado em peneira 840µm e umidificado por pulverização até a umidade desejada, de $(6,5 \pm 0,1)\%$ base seca. As amostras foram mantidas em sacos plásticos durante 48 horas, com o objetivo de homogeneizar a umidade.

b) Compactação e secagem

A operação de compactação foi realizada em uma prensa de laboratório, figura 9, que alcança uma carga máxima de 10 ton.

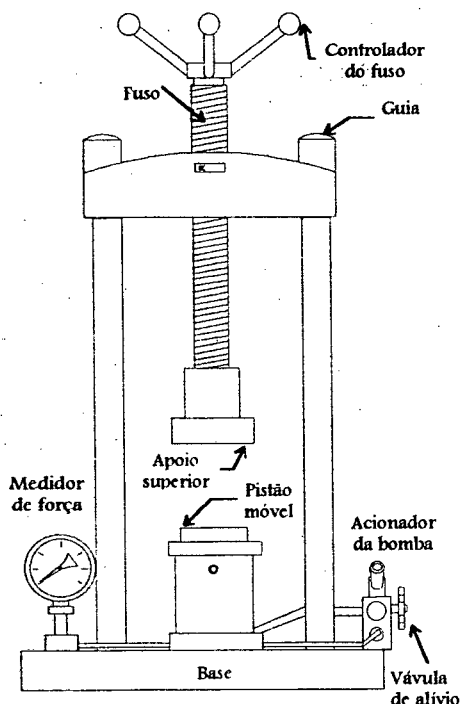


Fig. 9. Esquema da prensa de laboratório.

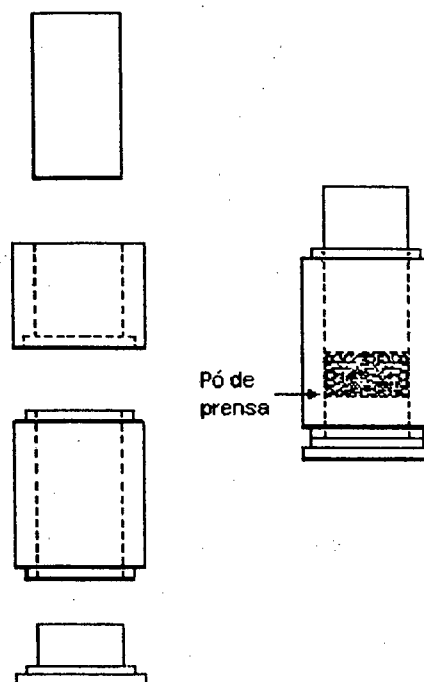


Fig. 10. Molde de aço para a prensa de laboratório.

Os corpos-de-prova utilizados neste estudo consistiram de cilindros de aproximadamente 35 mm de diâmetro e espessura variável, de 6 a 8 mm, conforme o material (matéria-prima plástica, não-plástica, massa), obtidos com uma matriz de aço inoxidável, detalhada na figura 10. A umidade de compactação foi de $(6,5 \pm 0,1)\%$ base seca. A quantidade de material umidificado na matriz foi de 12,5 gramas. A pressão específica de prensagem foi de 30 MPa, próxima das condições industriais.

A secagem dos corpos-de-prova, nas diferentes etapas, foi realizada em forno FISHER a 110 °C, até massa constante.

c) Sinterização

Os corpos-de-prova secos foram sinterizados em um forno elétrico de laboratório gradiente NANNETI, modelo 86/V, de seis cavidades com diferença de temperatura de 200 °C entre a maior e a menor. Os ciclos térmicos foram de 60 minutos, com temperatura máxima de sinterização de 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 e 1250 °C (matérias-primas).

Para as formulações de massas cerâmicas, as temperaturas foram de 1100, 1125, 1150, 1175 e 1200 °C. Nesses ciclos (figuras 11 e 12), a taxa de aquecimento foi constante até 650 °C, variando a partir desta de acordo com a temperatura máxima alcançada. O patamar de queima na temperatura máxima foi de 8 minutos. O resfriamento foi natural até a temperatura ambiente.

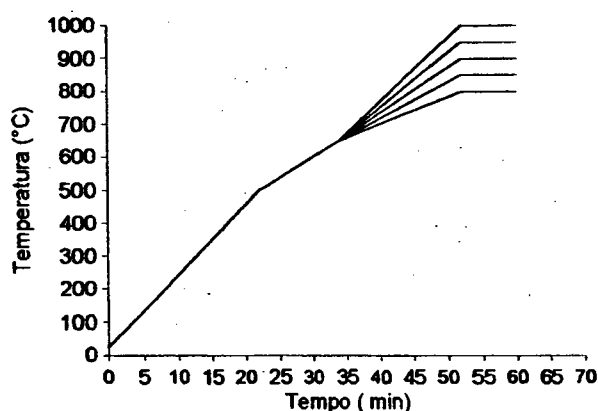


Fig. 11. Ciclos para as temperaturas de sinterização de 800 a 1000 °C.

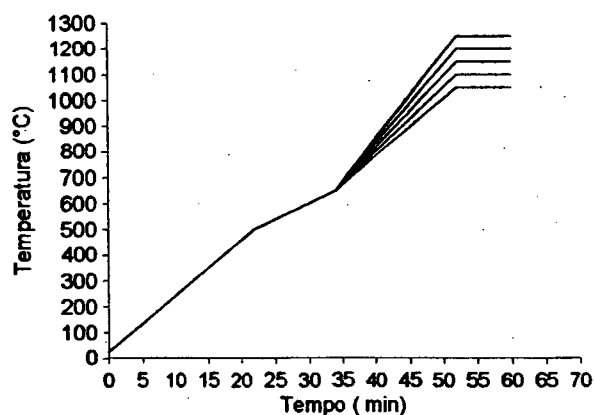


Fig. 12. Ciclos para as temperaturas de sinterização de 1050 a 1250 °C.

4.2.2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

a) Distribuição granulométrica das partículas primárias

A distribuição granulométrica das partículas primárias resultantes da moagem a úmido foi determinada usando um medidor de partículas a laser, SYMPATEC HELOS.

b) Análises termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD)

O comportamento térmico das amostras foi estudado usando um instrumento de análise simultânea de DTA/TG NETZSCH modelo STA 409. Os ensaios foram realizados com aproximadamente 170 mg de amostra em um cadinho de Al_2O_3 de 0,30 ml de capacidade, com uma quantidade de Al_2O_3 calcinado aproximadamente igual como referência. As amostras foram aquecidas de 25 a 1250 °C, à taxa de 10 °C/min, e resfriados naturalmente.

c) Dilatometria

A análise dilatométrica foi realizada em corpos-de-prova cilíndricos crus de 10 x 10 mm, compactados em prensa de laboratório, com massa de pó de 1,3 gramas, na pressão de 30 Mpa e umidade de $(6,5 \pm 0,1)\%$, utilizando um dilatômetro NETZSCH 402 E. O experimento foi executado aquecendo as amostras de 25 a 1200 °C, à taxa padrão de 10 °C/min.

O coeficiente de dilatação térmica foi medido em amostras compactadas à pressão de 30 MPa, para massa de 8 gramas de pó granulado, umidade de $(6,5 \pm 0,1)\%$, de dimensões 40 x 20 mm. As amostras foram sinterizadas a 1150 °C, em ciclos de queima idênticos, figura 11. A norma utilizada foi a ISO 10545 Parte 8. Foi utilizado um dilatômetro NETZSCH, modelo EP 402, através do aquecimento de 25 a 325°C, à taxa de 7 °C/min, sendo resfriadas naturalmente.

4.2.3. MEDIDA DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA PEÇA A SECO E NO SINTERIZADO

a) Densidade aparente

Para a determinação da densidade aparente das peças cruas e queimadas, foi utilizado o método de medida do empuxo que experimentam as mesmas por imersão em mercúrio. Foi utilizada a norma ISO 10545 Parte 3. O dispositivo utilizado está representado na figura 13 [amo 85, bag 91]. Consta das seguintes partes:

- Balança, com tara automática (MARTE A1600) com resolução 0,01 g;
- Um sistema de deslizamento, que permite o deslocamento vertical do sistema de imersão da amostra no mercúrio, mediante ajuste grosso e fino.
- Sistema de imersão da amostra em mercúrio, que consta de um suporte metálico e um ponteiro de ajuste;
- Recipiente de plástico de seção cilíndrica de 110 mm de diâmetro e 40 mm de altura que contém cerca de 1500 g de mercúrio.

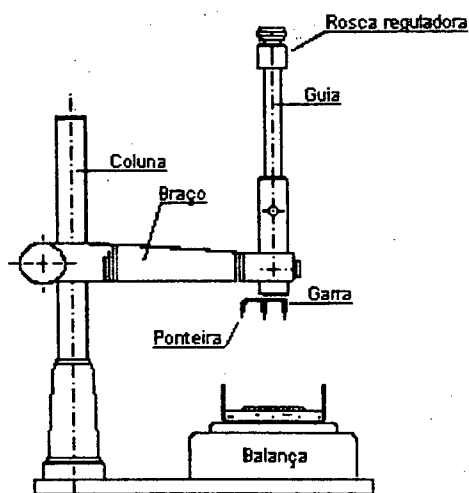


Fig.13. Equipamento de medição da densidade aparente de peças cerâmicas [amo 85].

O volume aparente (V_{ap}) e a densidade aparente (D_{ap}) da peça podem ser calculados de acordo com as equações [amo 85, bag 91]:

$$V_{ap} = \frac{W_3}{\rho_T} \quad (2)$$

$$D_{ap} = \frac{W_1}{W_3} \cdot \rho_T \quad (3) \quad \text{onde:}$$

W_1 = massa da peça seca (g);

W_3 = massa da amostra imersa em mercúrio (g); é a soma da massa do corpo-de-prova e da força necessária para imergi-la no mercúrio;

ρ_T = densidade do mercúrio, que varia com a temperatura ambiente.

A densidade do mercúrio é de 13,5336 g/cm³ a 25 °C, variando com a temperatura segundo a expressão [amo 85]:

$$\rho_T = 13,525 - 0,0025(T - 25) \quad (4)$$

Como critério para controle da compactação, foi considerado que os corpos-de-prova cuja dispersão de medição da densidade aparente estivessem fora de $\pm 0,01$ g/cm³ seriam rejeitados.

b) Absorção de água

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 10545 Parte 3. Os corpos-de-prova foram secos em forno FISHER a 110 °C durante 24 h, sendo resfriados em dessecador e anotada a sua massa; foram então colocados dentro de um recipiente cheio de água destilada e mantidas em água fervente durante 2 h, passando ao resfriamento submersos em água. Em seguida secou-se a água superficial de cada peça, registrando-se novamente a massa.

A absorção de água (A) foi calculada a partir do aumento da massa experimentado pelo corpo-de-prova e é dada pela equação [ber 94]:

$$A = \frac{(M - M_0)}{M_0} \cdot 100 \quad (5), \quad \text{onde:}$$

M_0 = massa do corpo-de-prova seco (g);

M = massa do corpo-de-prova após imerso durante 2 h na água em ebulição (g).

c) Retração linear

Esta característica tecnológica foi determinada a partir do diâmetro das peças cilíndricas secas e após submetidas ao ciclo de sinterização. As medidas foram realizadas com paquímetro, cuja resolução de era de 0,01 mm. A determinação das características dimensionais foi feita de acordo com a norma ISO 10545 Parte 2.

A retração linear (R_L) foi calculada da seguinte forma [ber 94]:

$$R_L = \frac{(L_0 - L)}{L_0} \cdot 100 \quad (7), \quad \text{onde:}$$

L_0 = diâmetro do corpo-de-prova seco (mm);

L = diâmetro do corpo-de-prova queimado na temperatura máxima de queima (mm).

d) Resistência mecânica

A resistência foi efetuada pelo Método de Compressão Diametral, "TESTE BRASILEIRO", figura 14, calculado de acordo com a expressão [cbc 94]:

$$\sigma = \frac{2P}{\pi DL} \quad (8) \quad \text{onde:}$$

σ = limite de resistência à tração simples (MPa);

P = carga de ruptura (N);

D = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L = espessura do corpo-de-prova (mm).

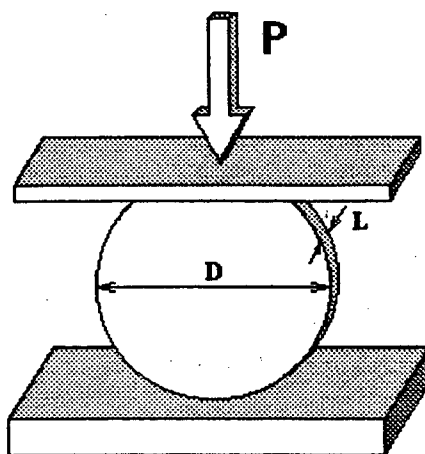


Fig. 14. Esquema do ensaio de compressão diametral.

O ensaio de resistência mecânica a seco por compressão diametral foi realizado em um crômetro GABRIELLI, modelo CRAB 424, com uma velocidade de aplicação de carga de 20 N/s.

Na determinação da resistência mecânica por compressão diametral do queimado, foi utilizado o crômetro GABRIELLI, nas mesmas condições, para as matérias-primas básicas com baixa carga de ruptura; para as matérias-primas argilosas, as não-argilosas de alta carga de ruptura e as massas cerâmicas, foi utilizada uma máquina de ensaio universal HECKERT WPM, modelo EU 40, a uma taxa de aplicação de carga de 100 N/s.

4.2.4. TRATAMENTOS DOS DADOS

Foi feita uma análise dos dados para os métodos de medida de densidade aparente, retração linear e absorção de água. Como critério, procurou-se determinar a dispersão dos valores obtidos. A quantidade de amostras utilizadas foi de 110 (cento e dez) peças para cada material (matéria-prima ou massa), no ensaio de densidade aparente a seco e, no caso dos ensaios no sinterizado, uma série de 6 (seis) medidas para cada propriedade física e condição especificada.

Como medida da dispersão foi adotado o desvio padrão (S) e o coeficiente de variação (C_v) dos valores experimentais obtidos. Esses parâmetros podem ser expressos pelas seguintes equações [amo 85]:

$$S = \sqrt{\frac{(X_i - X)^2}{n-1}} \quad (9) \quad \text{onde:}$$

X_i = valor experimental obtido;

X = média dos valores obtidos;

n = número de dados experimentais.

$$C_v = \left(\frac{S}{X}\right).100 \quad (10)$$

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são determinadas e discutidas as propriedades físico-químicas e tecnológicas de matérias-primas individuais (argilas, caulim, arenito, filito, fonolito, talco) e de massas para pavimento monoqueima. As massas foram obtidas através de adições das matérias-primas fonolito (M_2 e M_3) e arenito (M_4 e M_5) na massa industrial M_1 , cuja composição encontra-se na tabela 5.

As características físico-químicas e tecnológicas dos materiais processados a partir do pó envolvem a distribuição granulométrica a úmido, densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral a seco. No queimado: diagrama de gresificação, densidade aparente, coeficiente de dilatação térmica linear e resistência mecânica por compressão diametral.

5.2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.2.1. UMIDADE BRUTA

As matérias-primas brutas foram secas a 110 °C até massa constante, sendo possível a determinação da umidade bruta das mesmas (tabela 6). Os resultados mostram que as matérias-primas plásticas (argilas e caulim) apresentam-se, no estado bruto, mais úmidas que as não plásticas (arenito, filito e fonolito). Das argilas, a C teve o mais alto teor de umidade bruta, devido ao teor de halloisita e gibbsita, $Al(OH)_3$, na sua composição mineralógica, como será mostrado posteriormente. O talco, apesar de não ser uma matéria-prima plástica, apresentou uma umidade bruta de 13,5 %.

As diferenças de teor de umidade bruta das matérias-primas devem ser consideradas quando na pesagem das mesmas para o processo de moagem a úmido.

Tabela 6. Umidade bruta das matérias-primas.

Matéria-prima	Argila A	Argila B	Argila C	Caulim	Arenito	Fonolito	Filito	Talco
Umidade (%)	15,9	17,6	25,3	15,6	8,5	3,1	2,8	13,6

5.2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA

A análise química das matérias-primas foi realizada por plasma (método ICP). As tabelas 7 e 8 detalham as composições químicas das matérias-primas plásticas e não-plásticas.

Tabela 7. Composição química das matérias-primas plásticas.

Composição química (% em massa)	Argila A	Argila B	Argila C	Caulim
SiO ₂	65,00	61,30	46,47	52,68
Al ₂ O ₃	22,50	24,30	31,48	32,00
Fe ₂ O ₃	2,25	1,90	1,14	1,76
CaO	0,35	0,06	0,64	4,68
MgO	0,85	0,77	0,59	0,46
Na ₂ O	0,50	0,56	0,31	2,31
K ₂ O	2,75	3,37	0,30	1,00
TiO ₂	0,50	0,79	2,16	0,18
P.F.	6,0	6,80	16,91	4,93

Tabela 8. Composição química de matérias-primas não plásticas.

Composição química (% em massa)	Arenito	Fonolito	Filito	Talco
SiO ₂	89,70	61,72	76,20	3,00
Al ₂ O ₃	7,50	21,67	16,26	3,08
Fe ₂ O ₃	0,43	1,98	1,26	1,44
CaO	0,03	0,89	0,73	0,38
MgO	0,01	0,16	2,28	25,50
Na ₂ O	0,01	9,93	0,18	0,01
K ₂ O	0,39	4,27	4,93	0,12
TiO ₂	0,58	0,25	0,70	0,19
P.F.	1,31			5,52

A análise mineralógica qualitativa foi determinada por difratometria de raios X.

As matérias-primas plásticas e não plásticas estão constituídas qualitativamente pelos seguintes minerais:

- Argila A: quartzo e caulinita (majoritários); illita (minoritário).
- Argila B: quartzo, caulinita e illita (majoritários); feldspato potássico (minoritário).
- Argila C: quartzo e halloisita (majoritários); gibbsita e anastásio (minoritários).
- Caulim: caulinita e feldspato sódico (majoritários); feldspato potássico e mica biotita (minoritários).
- Arenito: quartzo (majoritário); caulinita, illita, feldspato sódico (minoritários).
- Fonolito: feldspato sódico, feldspatóide e feldspato potássico (majoritários); goethita, dolomita e wollastonita (minoritários).
- Filito: quartzo e illita (majoritários); caulinita (minoritário).
- Talco: talco (majoritário); quartzo e caulinita (minoritários).

5.2.3. PREPARAÇÃO DO PÓ GRANULADO, COMPACTAÇÃO E SECAGEM

a) Moagem

A tabela 9 apresenta as condições de moagem a úmido em moinho de bolas de laboratório (separadamente) e o resíduo em peneira 325 mesh (45 μ m) obtido em cada operação, de acordo com as condições citadas anteriormente. Não foi usado defloculante.

Tabela 9. Dados da moagem a úmido (% em massa).

Matéria-prima	Umidade da barbotina(%)	Tempo de moagem(h)	Resíduo em peneira(%)
Argila A	65,0	1,50	2,05
Argila B	65,0	1,00	3,02
Argila C	75,0	3,00	2,52
Caulim	65,0	2,00	3,77
Arenito	65,0	7,00	3,86
Fonolito	65,0	5,00	2,98
Filito	65,0	5,00	2,12
Talco	65,0	3,00	2,61

Para uma mesma faixa de resíduo, as matérias-primas plásticas necessitam de menores tempos de moagem, enquanto que as não plásticas requerem longos períodos. Para a moagem da argila C, foi necessária maior umidade que para as demais (75% em massa), o que pode ser justificado pela quantidade de halloisita na sua composição mineralógica, uma vez que este mineral, no estado seco, absorve mais água que os demais.

b) Compactação e retração de secagem

Para cada matéria-prima e massa cerâmica, foram compactados corpos-de-prova, nas condições especificadas, para em seguida ser realizada a secagem a 110 °C, até massa constante. A variação dimensional de secagem foi inferior a 0,18 %.

5.2.4. PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS A SECO

a) Distribuição granulométrica das partículas primárias do pó

As curvas características da distribuição granulométrica, figuras 15 a 19, indicam que as partículas primárias das argilas são menores que os demais materiais. As argilas apresentam 100 % das partículas menores que 50 μ m. A argila A é a que tem partículas menores (90% das partículas menores que 10 μ m e 15% das partículas menores que 0,90 μ m). Isto aumenta sua reatividade e produz uma melhor textura e propriedades mecânicas (baixa porosidade) no produto final [pap 94].

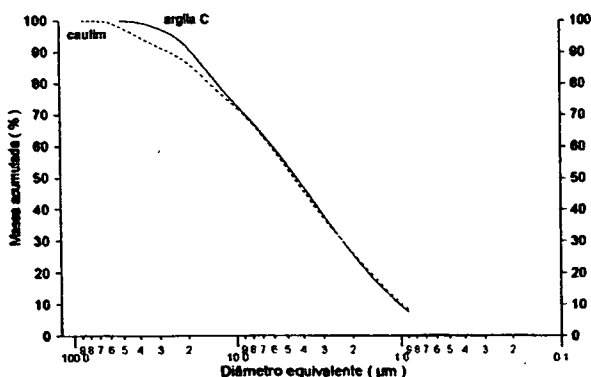


Fig.15. Distribuição granulométrica das partículas primárias obtida da argila C e do caulim.

Das matérias-primas não-plásticas, o filito foi o único que apresentou 90% das partículas menores que 15 μ m, após a moagem de 5 horas. O arenito e o caulim moídos têm as maiores partículas: 30% das partículas maiores que 40 μ m para o arenito e 20% das partículas do caulim são maiores que 20 μ m.

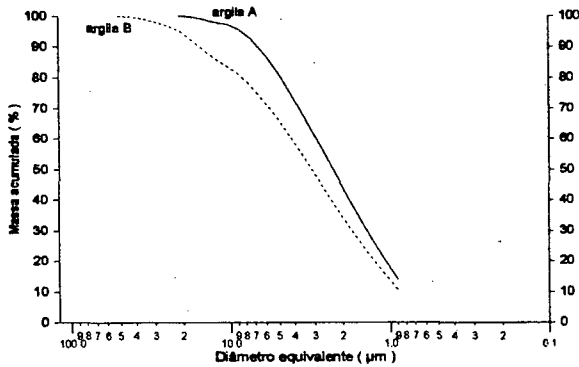


Fig. 16. Distribuição granulométrica das primárias primárias das argilas A e B.

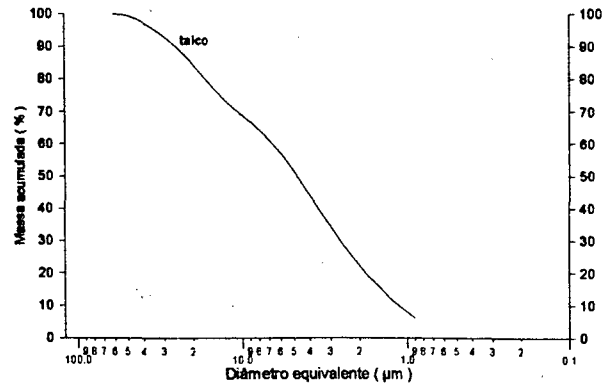


Fig. 17. Distribuição granulométrica das partículas primárias do talco.

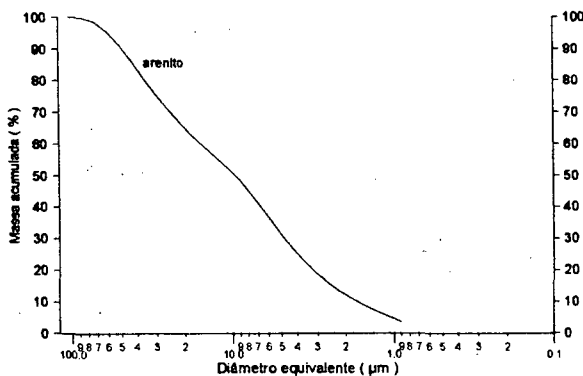


Fig. 18. Distribuição granulométrica das partículas primárias do arenito.

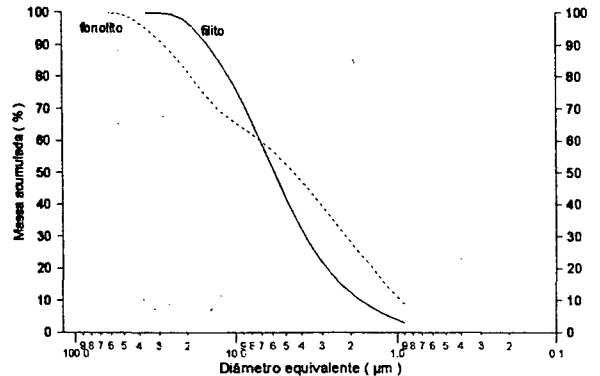


Fig. 19. Distribuição granulométrica das partículas primárias do filito e fonolito.

b) Densidade aparente a seco do compactado

As condições de compactação foram as especificadas no procedimento experimental (capítulo 4). A análise da [figura 20](#) mostra que as argilas A e B, o caulim e o talco apresentam as maiores densidades aparentes a seco, com valores médios variando de $1,85 \text{ g/cm}^3$ (caulim) a $1,95 \text{ g/cm}^3$ (argilas A e B, talco). O arenito, fonolito, filito e a argila C apresentam valores muito baixos, variando de $1,45 \text{ g/cm}^3$ (fonolito) a $1,67 \text{ g/cm}^3$ (arenito). A baixa densidade aparente da argila C é justificada pela presença de halloisita nessa matéria-prima, de

forma que seria necessária uma maior quantidade de umidade (acima de 6,5 % utilizada na prensagem) para se atingir valores comparáveis às argilas A e B.

A análise estatística das medidas da determinação da densidade aparente a seco pelo método de imersão em mercúrio (100 medidas para cada matéria-prima) é mostrada na tabela A-1. Os resultados mostram uma baixa dispersão das medidas, uma vez que o desvio padrão é inferior a $0,020 \text{ g/cm}^3$. O coeficiente de variação encontrado é de 1,17%, confirmando a eficiência dessa técnica.

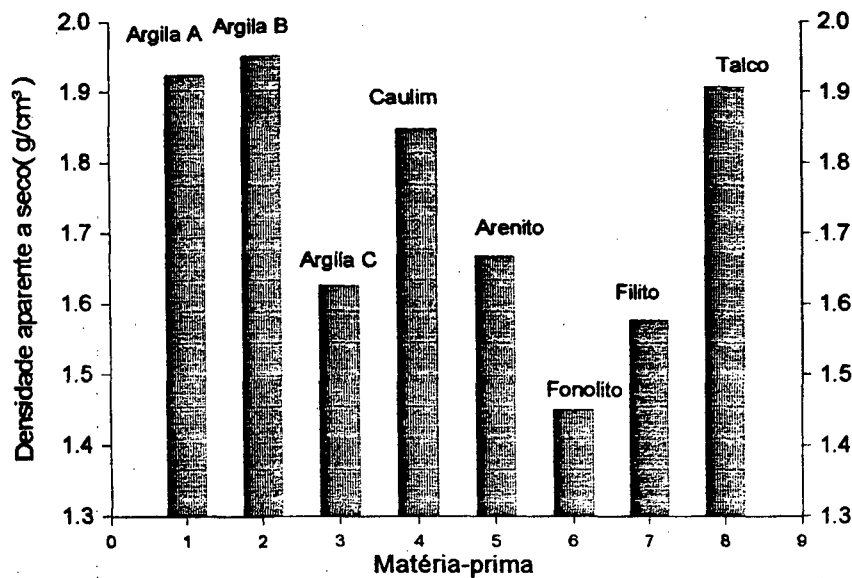


Fig. 20. Densidade aparente a seco das matérias-primas cerâmicas.

c) Resistência mecânica a seco

A figura 21 apresenta os resultados dos valores médios (3 peças, pois as demais não foram consideradas devido a falhas) da resistência mecânica a seco por compressão diametral para as matérias-primas plásticas. Não foi possível determinar a resistência a seco das matérias-primas não-plásticas, devido aos baixos valores de carga, o que originava muitos erros; o talco apresentava um efeito de laminação, dificultando a medida da carga.

Como a quantidade de peças utilizada foi pequena, não foi possível obter uma relação confiável do comportamento para cada matéria-prima. Entretanto, os resultados da média mostram que a resistência mecânica a seco tem a mesma tendência que a densidade aparente a seco (figura 20) para as matérias-primas plásticas. A argila B é a de maior resistência mecânica a seco (aproximadamente 2,0 MPa); a argila C e o caulim apresentam os

mais baixos valores (0,8 e 0,9 MPa). O valor baixo para a argila C pode ser atribuído a necessidade de uma maior umidade de compactação.

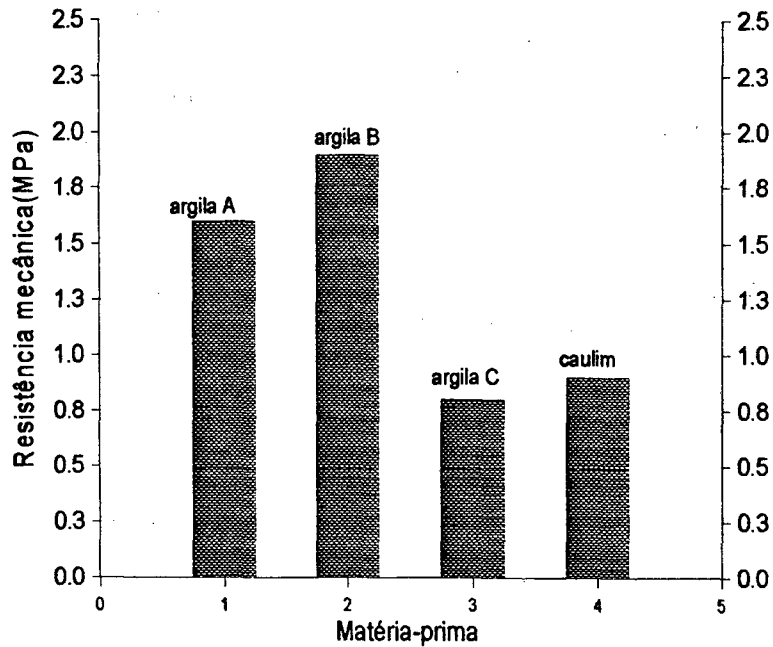


Fig. 21. Resistência mecânica a seco por compressão diametral das matérias-primas plásticas.

5.2.5. RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS

a) Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As curvas ATD e ATG para cada matéria-prima estão apresentadas nas figuras 22 a 26. Nessas curvas, o pico é exotérmico para cima.

- Matérias-primas plásticas (argilas e caulim)

As principais reações e mudanças detectadas usando as informações das curvas incluem desidratação, decomposição, oxidação e evolução de gases. Ocorre também perda de água e outras substâncias voláteis [pap 94].

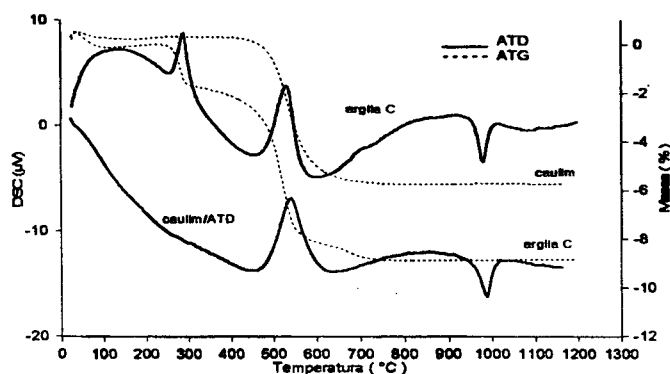


Fig. 22. Curvas de ATD/ATG da argila C e caulim.

Todas as argilas contêm caulinita. O pico exotérmico característico da mulita a aproximadamente 980 °C está presente (figuras 22 e 23), sendo maior na argila C, o que significa que nessa matéria-prima existe uma maior porcentagem de caulinita

(halloisita), estando plenamente de acordo com a análise mineralógica, que fornece halloisita majoritária [pap 94].

Há dois picos endotérmicos para as argilas, que ocorrem a aproximadamente 250 - 320°C e 500 - 600°C.

O primeiro pico (250 - 320°C), presente apenas na argila C, corresponde à eliminação da água, combinada e à decomposição da gibbsita, $Al(OH)_3$. A curva ATG confirma uma significativa perda de massa (aproximadamente 2 %) nessa faixa de temperatura para a argila C.

O segundo pico (500 - 600 °C), que aparece nas argilas e também no caulim, é atribuído a uma expansão térmica causada pela transformação do quartzo- α \rightarrow quartzo- β (573°C) e eliminação de grupos OH da estrutura dos silicatos [pap 94, man 95]. A curva ATG das argilas e do caulim apresenta uma perda de massa de cerca de 6 % nessa faixa de temperatura. Para o caso da argila C, a halloisita transforma-se na metahallosita,

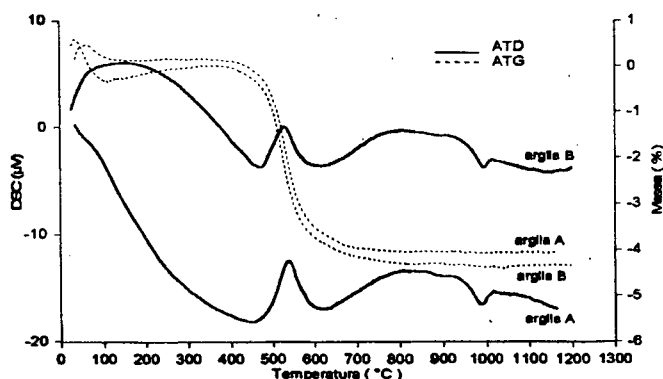


Fig. 23 . Curvas ATD/ATG para as argilas A e B.

com a perda de água nessa temperatura.

Praticamente não se observa o pico característico da decomposição de carbonatos a 700 - 900 °C nas curvas ATD das argilas e do caulim. A curva ATG mostra que praticamente não há perda de massa para essas matérias-primas nessa faixa de temperatura, indicando que essas matérias-primas apresentam um baixo teor de carbonatos.

- Matérias-primas não-plásticas

O pico exotérmico indicativo da presença de mulita é observado no arenito, confirmando o resultado da análise mineralógica, que fornece caulinita [pap 94, man 95].

Os picos endotérmicos aparecem a 100 - 220 °C (no talco), 300 - 400 °C (fonolito), 500 - 600 °C (arenito, fonolito e filito), 750 - 850 °C (talco), 950 - 1000 °C (talco, fonolito, filito) e 1150 - 1200 °C (fonolito).

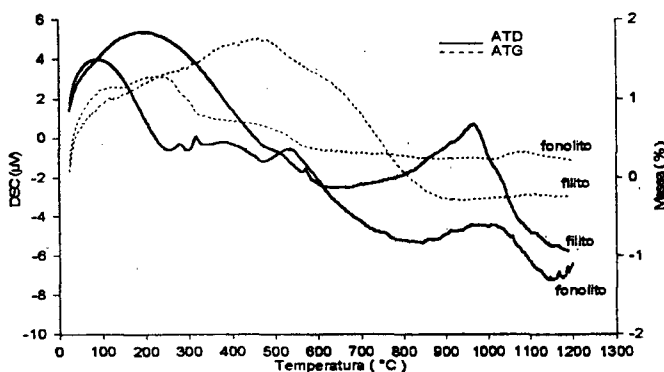


Fig. 24. Curvas ATD/ATG do filito e fonolito.

O primeiro pico (100 - 220 °C) corresponde a dessorção da água absorvida, presente apenas no talco, figura 26. A perda de massa nessa faixa de temperatura está em torno de 10 %.

O segundo pico, na faixa de 250 - 350 °C, indica a desidratação da água combinada, aparecendo no fonolito, figura 24.

Para o pico endotérmico a 500 - 600 °C, é atribuído uma expansão térmica causada pela transformação do quartzo- α \rightarrow quartzo- β (573 °C) e eliminação de grupos OH. Como os picos encontram-se nas curvas no arenito, filito e fonolito, todos eles com quantidades apreciáveis de quartzo, os resultados estão de acordo com a análise mineralógica (figuras 24 a 25). No caso do arenito, matéria-prima com a maior quantidade de quartzo, o pico característico da

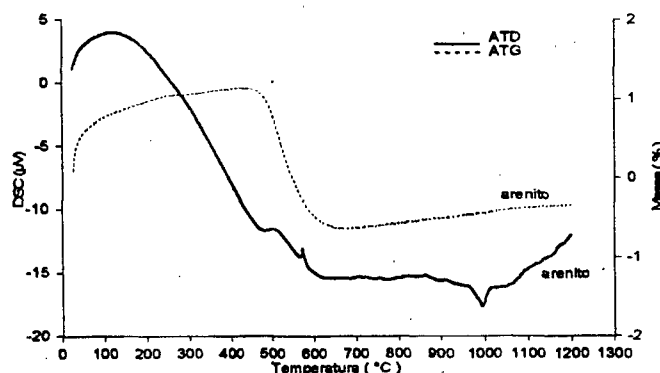


Fig. 25. Curvas ATD/ATG do arenito.

transformação do quartzo aparece isolado na temperatura de 573 °C, separando esse fenômeno da eliminação de grupos OH, que ocorre na temperatura de 480 - 550 °C.

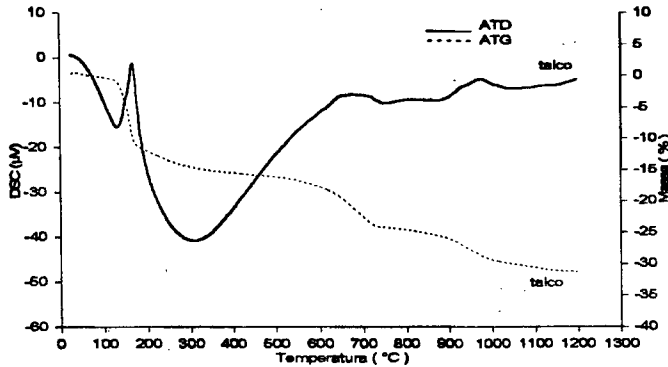


Fig 26 . Curvas de ATD/ATG do talco.

O pico característico da decomposição de carbonatos a 750 - 850 °C aparece principalmente no talco, conforme a perda de massa observada na curva ATG (figura 26), de cerca de 6% nessa faixa de temperatura [pap 94].

A fusão do fonolito tem início a partir de 1100 °C, indicado pelo pico endotérmico a partir dessa temperatura.

c) Dilatometria

As curvas de análise dilatométrica para as matérias-primas são mostradas nas figura 27 a 31, onde são registradas as variações dimensionais (linear) com a temperatura.

- Matérias-primas plásticas

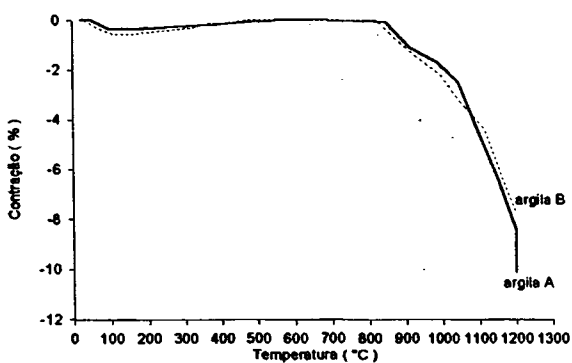


Fig. 27. Curva dilatométrica das argilas A e B

A análise da figura 27 mostra a desorção da água absorvida e desidratação das argilas A e B, a aproximadamente 50 - 400 °C [dám 94]. A desidratação das argilas A e B não é observado na curva ATD; o fato do não aparecimento da desidratação na curva ATD das argilas A e B pode significar que a amostra estava mais seca ou menor higroscopicidade dessas argilas.

Na faixa de temperatura de 500 - 600 °C aparece a expansão térmica característica causada pela transformação do quartzo e pela desidroxilação dos minerais argilosos [dám 94, man 95].

O caulim e a argila C (figura 28) apresentam comportamentos similares na curva dilatométrica nessa temperatura : o início da contração característica dos caulins a 450 °C está

de acordo com a análise mineralógica, a qual indica a presença de caulinita na argila C e no caulim; uma segunda contração entre 850 - 960 °C corresponde ao início da sinterização [dám 94]. A partir de 950 °C inicia a recristalização que conduz a constituição de uma estrutura cristalina disseminada na matriz vítrea, gerando uma maior plasticidade em função ao aumento da temperatura. A partir de 980 °C tem início a formação da mulita [dám 94]

Das matérias-primas plásticas, a argila C apresentou a maior contração máxima

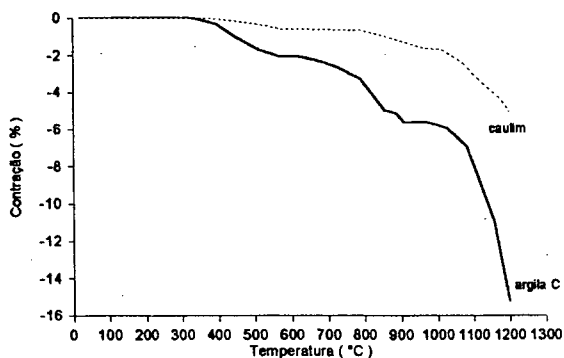


Fig. 28. Curvas dilatométricas da argila C e do caulim.

de queima a 1200 °C (cerca de 15 %), seguida pelas argilas A (em torno de 10 %) e B (cerca de 8%); o caulim é a matéria-prima de menor contração de sinterização (5%).

- Matérias-primas não plásticas

O talco (figura 29) não sofre nenhuma transformação química ou física, de acordo com a curva dilatométrica, antes da temperatura de 900 °C. A partir daí, ocorrem contrações sucessivas indicando o início da sinterização numa retração de queima máxima de aproximadamente 3,5 %.

O arenito, figura 30, devido ao seu alto conteúdo de quartzo, não apresentou contração, sofrendo apenas expansão até a temperatura de 1200 °C, cujo valor máximo ficou em 0,64 %, apresentando fortemente o fenômeno da transformação do quartzo $\alpha \rightarrow \beta$ a 573 °C. A curva de resfriamento mostra a transformação do quartzo $\beta \rightarrow \alpha$ a 573 °C [dám 94].

O fonolito (figura 31) mostra uma violenta contração a partir de 1000 °C, causada pelo início do processo de densificação e formação de fase líquida [man 95].

O filito (figura 31) apresenta o fenômeno da desidratação a partir de 400 °C, transformação do quartzo a 500 - 600 °C e uma progressiva contração a partir de 900 °C.

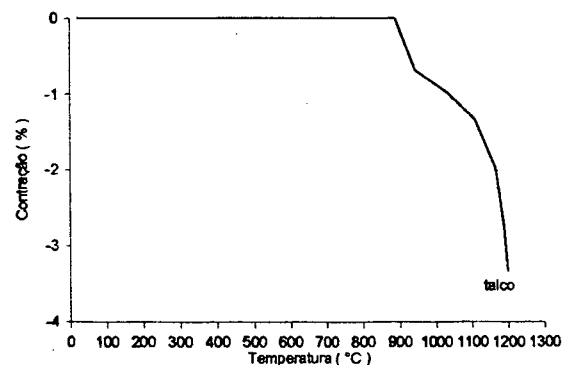


Fig.29. Curva dilatométrica do talco.

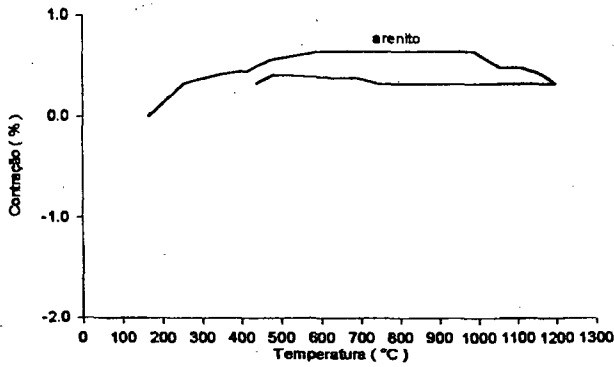


Fig. 30. Curva dilatométrica do arenito

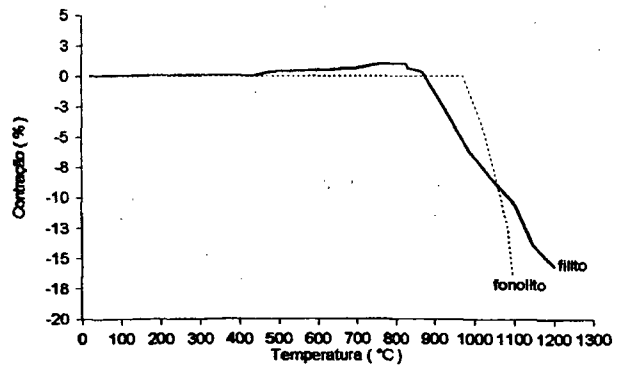


Fig. 31. Curvas dilatométricas do filito e fonolito.

5.2.6. COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA LINEAR DO COMPACTADO SINTERIZADO

O valor do coeficiente de dilatação térmica linear do compactado sinterizado a 1150 °C, para cada matéria-prima é mostrado na figura 32.

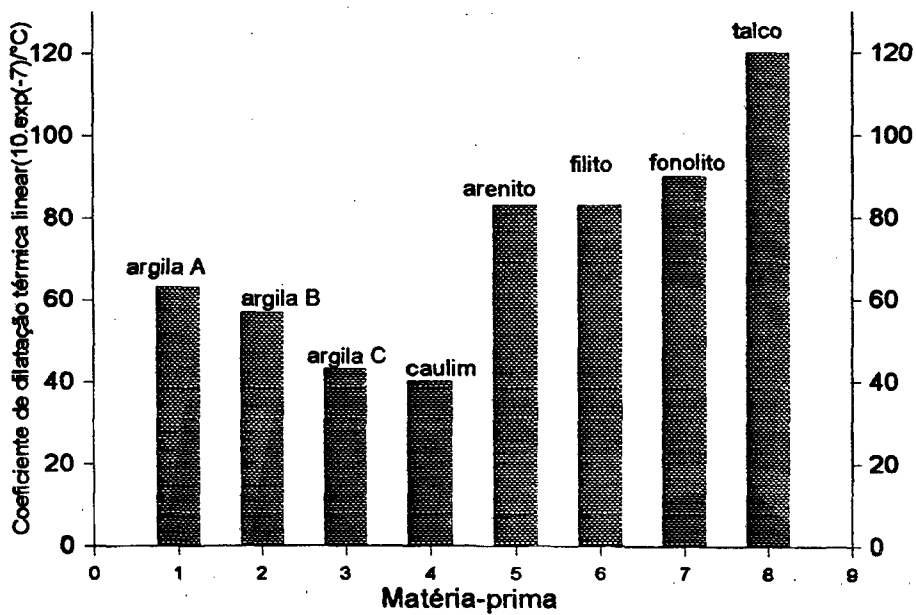


Fig. 32. Coeficiente de dilatação linear térmica de matérias-primas cerâmicas.

A análise desses dados indica que o coeficiente de dilatação térmica linear varia muito para as matérias-primas plásticas ($40.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ no caulim, $43.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ na argila C, $63.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ na argila A e $57.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ na argila B).

As matérias-primas não-plásticas apresentam os maiores coeficientes de dilatação térmica linear, sendo de $83.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o arenito e filito; o fonolito apresenta coeficiente de $90.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$. O talco tem o maior de todos nesse trabalho: $120.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

O conhecimento dos coeficientes de dilatação térmica linear das matérias-primas e a proporção dos mesmos em uma formulação pode determinar o valor do coeficiente de dilatação térmica linear teórico aproximado da massa formulada [boi 94].

5.2.7. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO SINTERIZADO

Os resultados do efeito da temperatura de sinterização nas propriedades tecnológicas (absorção de água, retração linear, resistência mecânica e densidade aparente) das matérias-primas que compõem as massas cerâmicas são discutidos abaixo. Em todos os casos, as condições de compactação a seco foram mantidas constantes, como também os parâmetros de sinterização (ciclo, patamar, tempo, atmosfera).

a) Diagrama de gresificação

O efeito da temperatura máxima de queima nas propriedades de retração linear e absorção de água (% em massa) para cada matéria-prima está mostrado nas figuras 33 a 37.

- Matérias-primas plásticas.

As argilas A e B apresentam comportamentos similares com relação à retração linear máxima (figura 33), com valores de 7,5 a 9,0 %, o que coincide com os dados da curva dilatométrica (figura 27). O caulim (figura 34) tem retração linear máxima menor (5,5 %), inferior às das demais matérias-primas plásticas, o que coincide com o ensaio dilatométrico. A argila C (figura 34), entretanto, apresenta uma retração linear maior, cerca de 14%, também apresentada na curva dilatométrica (figura 28), o que pode ser explicado pela sua baixa densidade aparente a seco ($1,63 \text{ g/cm}^3$), quando comparada às das outras matérias-primas e pela

própria característica do material (distribuição granulométrica, composição mineralógica) [esc 81, amo 90].

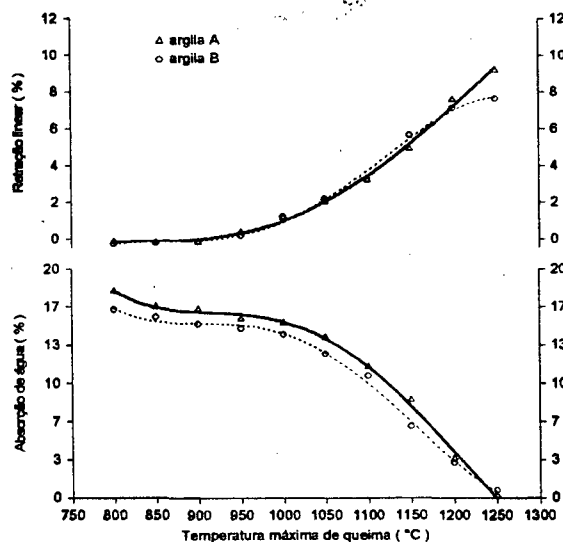


Fig.33. Diagrama de gresificação das argilas A e B.

indica uma quantidade majoritária) e uma pequena quantidade de feldspato potássico nessa matéria-prima, favorecendo a formação de fase líquida e, conseqüentemente, uma menor porosidade.

O caulim e a argila C apresentam (figura 34) efeitos análogos com relação à absorção de água: elevada absorção de água (11 e 16%) a 1200 °C. No caso da argila C (16% de absorção de água), a análise mineralógica não indica a presença de minerais formadores de fase líquida, o que juntamente com a maior quantidade de partículas mais grossas (figura 15), origina uma menor reatividade, justificando esse comportamento de alta absorção; no caso do caulim, apesar da quantidade de feldspato presente (conforme análise mineralógica), há uma quantidade de partículas de tamanho maior (40% das partículas

Com relação a absorção de água, nas argilas A e B (figura 33) observam-se valores baixos a 1200 °C (cerca de 2%), indicando uma baixa porosidade aberta no queimado, sendo conseqüência da alta reatividade originada pelo pequeno tamanho das partículas primárias, no caso da argila A (90% das partículas menores que 10µm (figura 16) [pap 94]. Para a argila B, o efeito de uma menor reatividade causado pelo maior tamanho de partícula é compensado pela quantidade de illita (a análise mineralógica

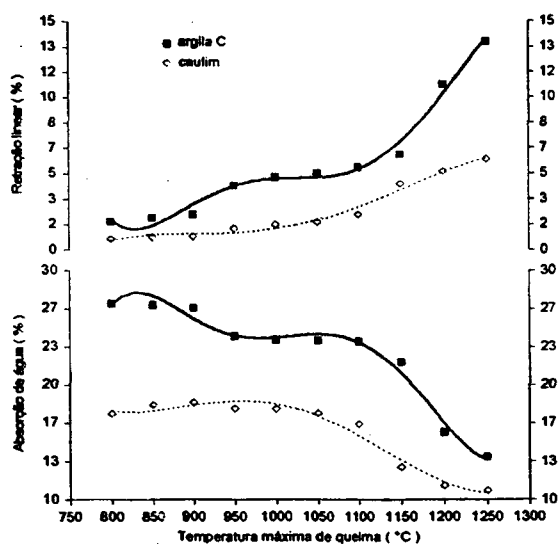


Fig.34. Diagrama de gresificação da argila C e do caulim.

são maiores que $10\mu\text{m}$, figura 15), de forma que o efeito da fundência do feldspato presente compensa, ligeiramente, a baixa reatividade das partículas mais grossas, originando uma absorção de água menor a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (aproximadamente 11 %). Entretanto, o caulim ainda apresenta uma alta absorção de água nessa temperatura de sinterização.

- Matérias-primas não-plásticas

O arenito, filito, fonolito e talco apresentam comportamentos diferenciados com relação à retração linear e à absorção de água (figuras 35 a 37).

O arenito não sofre nenhuma retração linear durante a queima até $1200\text{ }^\circ\text{C}$, tendo uma ligeira expansão de aproximadamente $-0,65\%$ (figura 36) nessa temperatura, o que está de

acordo com a curva dilatométrica (figura 30)

. Essa matéria-prima não altera a absorção de água com a temperatura de sinterização, mantendo-se constante em cerca de 23 %, indicando uma elevada porosidade aberta no arenito queimado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Esse material, de acordo com a análise mineralógica, apresenta um alto conteúdo de quartzo, o que justifica seu comportamento.

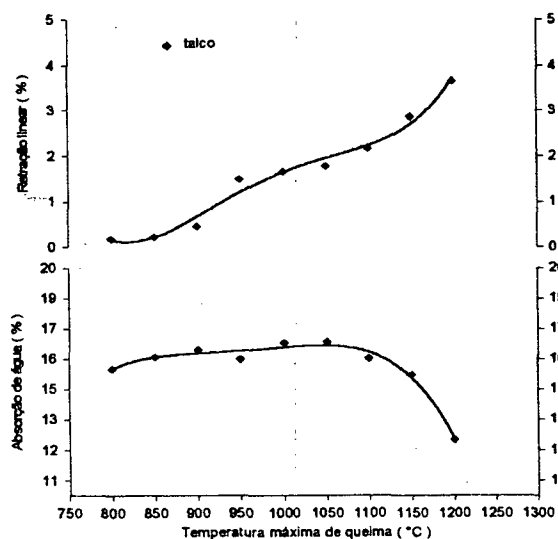


Fig. 35 . Diagrama de gresificação do talco.

O filito e o fonolito (figura 37) apresentam elevados valores de retração linear máxima. O fonolito, sinterizado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$, apresenta aproximadamente 17 % e o filito, queimado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, em torno de 12 %, estando de acordo com a curva dilatométrica (figura 31). Na dilatometria, o ensaio com o fonolito foi a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Os baixos valores de absorção de água (2 % no fonolito queimado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e 2,5 % no filito queimado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$), conforme figura 37, indicam as características fundentes dessas matérias-primas, sendo o fonolito o mais fundente, tendo em vista a alta retração linear a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e baixa absorção de água nessa temperatura. Esse fato pode ser realçado na curva ATD (figura 24), onde se observa o início da fusão do fonolito, e pela análise mineralógica, onde os resultados indicam uma quantidade

majoritária de feldspato sódico e potássico. Na análise do filito, entretanto, não é observado feldspato, apesar da quantidade majoritária de illita.

O talco (figura 35) apresenta uma baixa retração linear (também apresentada na curva dilatométrica) e uma elevada absorção de água na temperatura de 1200 °C. O efeito da retração linear pode ser explicado pela elevada densidade aparente a seco dessa matéria-prima (1,91 g/cm³, figura 20) e ausência de formadores de fase líquida (a análise mineralógica fornece talco, quartzo e caulinita); para a elevada absorção de água, a decomposição de carbonatos (a curva ATG, figura 26, indica uma perda de massa de cerca de 6%, na faixa de 700 - 800 °C), a ausência de formadores de fase líquida e as características do material (tamanho de partícula e composição mineralógica) podem ser responsabilizados.

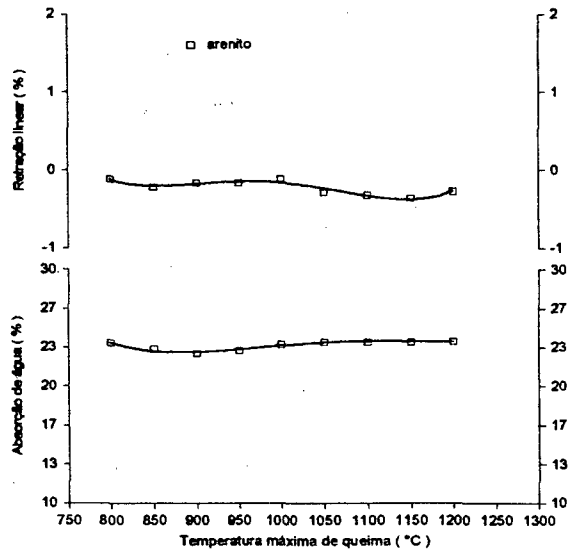


Fig.36 . Diagrama de gresificação do arenito.

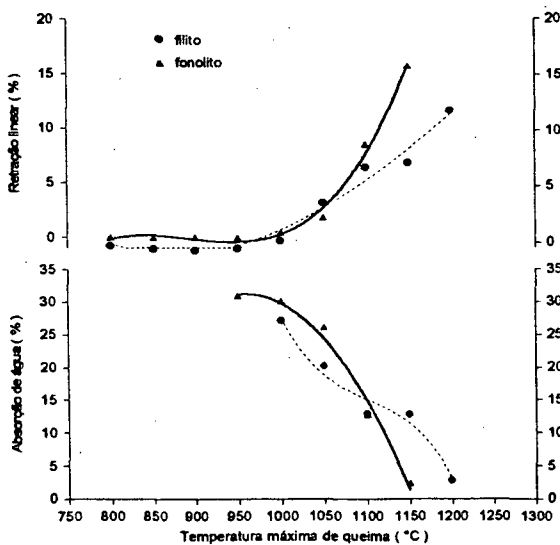


Fig.37 . Diagrama de gresificação do fonolito e filito.

Os corpos-de-prova das matérias-primas fonolito e filito (figura 37) queimados abaixo de 950 °C foram dissolvidos na água em ebulição durante o ensaio de absorção de água, não sendo possível fazer a medida dessa propriedade. A baixa retração linear e essa dissolução significam a não sinterização dessas matérias-primas em temperaturas inferiores a 950 °C.

O tratamento desses dados (tabela A-2) mostra que na determinação de retrações lineares muito pequenas (temperaturas abaixo de 1050 °C), obtém-se valores elevados para o desvio padrão (0,106 %) e

coeficiente de variação mais desfavorável (de 9,94 %), o que significa uma maior, mas ainda aceitável dispersão desses resultados. Para uma dispersão menor, seria necessário se utilizar corpos-de-prova de dimensões maiores, a fim de minimizar os erros de medição. Nas temperaturas superiores a 1050 °C, onde a retração linear é maior, os valores do desvio padrão (máximo 0,272 %) e do coeficiente de variação mais desfavorável de 3,78 % (não considerando o arenito, que não sofreu retração), comparados aos valores médios obtidos, fornecem uma baixa dispersão desses resultados.

No caso da determinação da absorção de água (tabela A-3), valores de absorção muito baixos fornecem desvios padrões elevados (0,506 %, o mais elevado) e coeficiente de variação alto (6,13 %, o mais desfavorável) para elevadas temperaturas de sinterização. Nesse caso, seria importante utilizar corpos-de-prova maiores (maior massa) para minimizar esses erros de medida. Para valores de absorção mais elevados, o desvio padrão máximo ficou em cerca de 0,54 % e coeficiente de variação mais desfavorável de 2,60 %, o que indica uma baixa dispersão dos resultados obtidos na determinação dessa propriedade tecnológica.

b) Densidade aparente e resistência mecânica

Os resultados dos valores médios para as propriedades de densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral no queimado estão mostrados nas figuras 38 a 42.

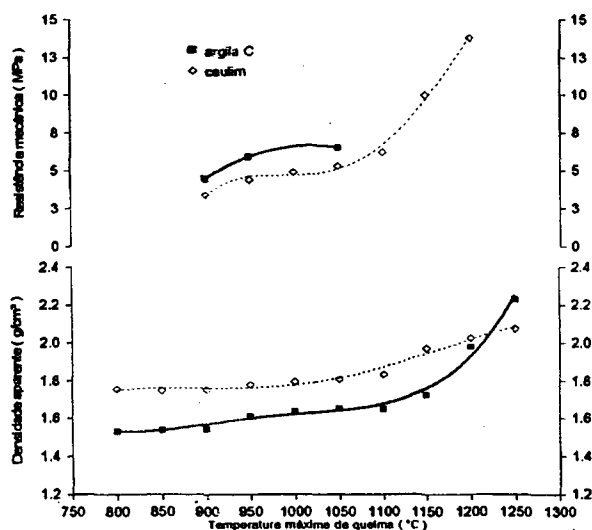


Fig.38 . Efeito da temperatura máxima de sinterização na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral da argila C e do caulim.

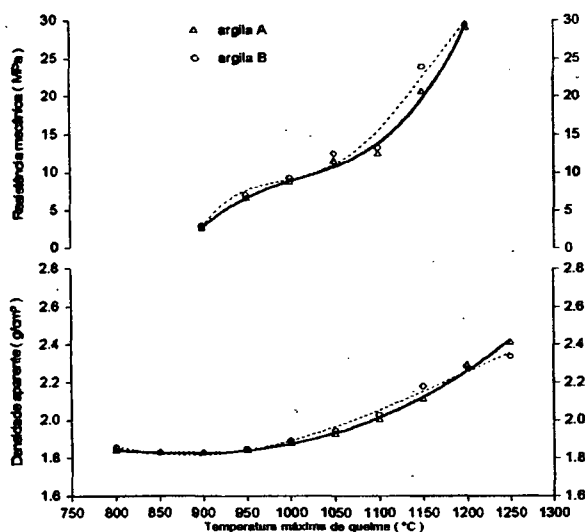


Fig. 39. Efeito da temperatura máxima de queima na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral das argilas A e B.

densidade aparente de aproximadamente $2,4 \text{ g/cm}^3$ (figura 42). A argila C e o caulim queimados a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram densidades aparentes mais baixas ($2,0 \text{ g/cm}^3$), figura 38. O arenito indicou a menor densidade aparente no queimado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, cerca de $1,61 \text{ g/cm}^3$ (figura 40), valor este que não mudou muito em relação ao do queimado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente $1,60 \text{ g/cm}^3$, confirmando o baixíssimo grau de sinterização dessa matéria-prima não-plástica. O talco tem uma densidade aparente no queimado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ de aproximadamente $2,0 \text{ g/cm}^3$ (figura 41).

Os valores mais elevados de resistência mecânica por compressão diametral no sinterizado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, obtidos da média de 3 peças, foram para as argilas A ($29,0 \text{ MPa}$), B ($27,0 \text{ MPa}$), o filito ($21,0 \text{ MPa}$), o talco ($17,2 \text{ MPa}$) e o caulim ($13,8 \text{ MPa}$), figuras 39, 41 e 42. Não foi possível obter um corpo-de-prova da matéria-prima fonolito em

A comparação com as figuras 33 a 37 revela que o comportamento da densidade aparente é análogo ao da retração linear. As argilas A e B e o filito apresentam elevadas densidades aparentes no queimado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (aproximadamente $2,3 \text{ g/cm}^3$), o que significa um alto grau de sinterização e uma baixa porosidade total, estando de acordo com os dados da retração linear e absorção de água (figuras 33, 37, 39 e 42). O fonolito, sendo queimado somente até $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que em temperatura superior a esta ocorreria a completa fusão, apresentou

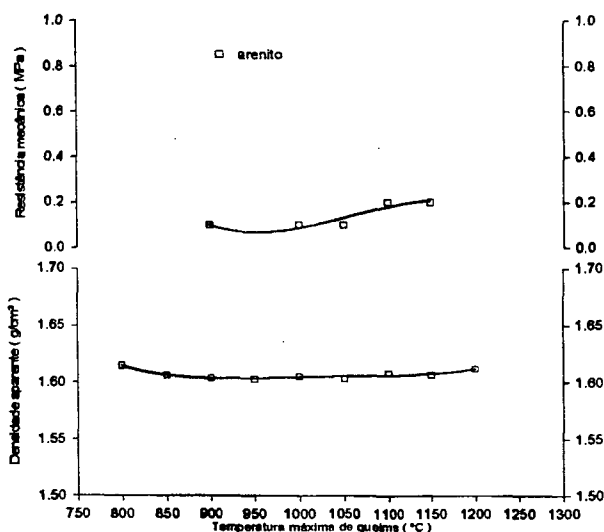


Fig. 40. Efeito da temperatura máxima de sinterização na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral do arenito

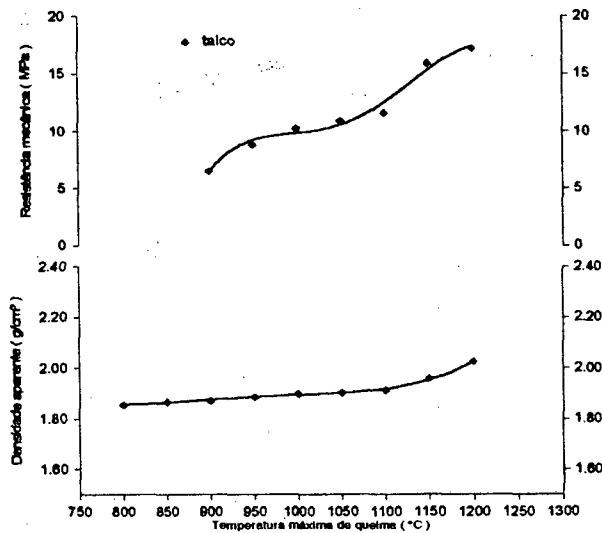


Fig. 41. Efeito da temperatura de sinterização na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral do talco.

Como foram ensaiados apenas 3 (três) peças no ensaio de compressão diametral. Os resultados encontrados podem ser melhorados. Uma análise mais completa, com mais corpos-de-prova testados, seria necessária para uma melhor avaliação da resistência mecânica por compressão diametral.

O valor do desvio padrão máximo da densidade aparente no queimado (tabela A-4) é aproximadamente $0,063\text{g/cm}^3$, e do coeficiente de variação mais desfavorável, 1,86 %, atestando uma baixa dispersão dos resultados de medida.

temperaturas superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que o início da fusão não permitia uma constância das dimensões da peça.

A maioria dos corpos-de-prova da argila C apresentou defeitos, de modo que só foram ensaiados os das temperaturas de queima de 900 , 1000 e $1050\text{ }^\circ\text{C}$, não sendo possível uma avaliação mais completa do material. O arenito apresenta, a exemplo de outras propriedades, uma baixíssima resistência mecânica: cerca de $0,2\text{ MPa}$ a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 40).

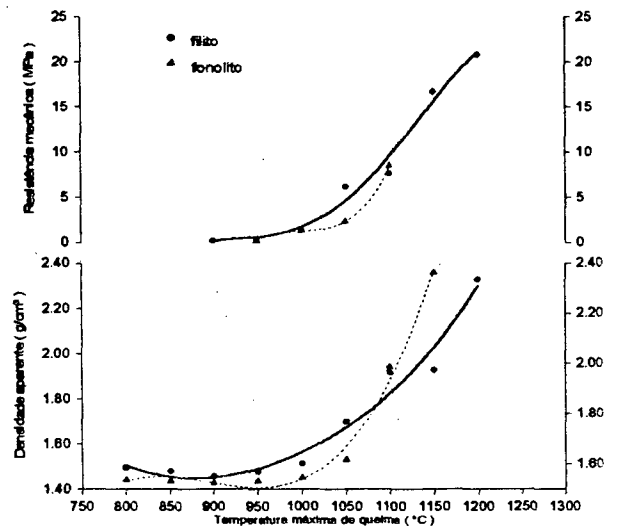


Fig. 42. Efeito da temperatura máxima de queima na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral do filito e fonolito.

5.3. ESTUDO DE MASSAS CERÂMICAS PARA MONOQUEIMA DE PAVIMENTO GRESIFICADO

Nesta seção são estudadas as formulações de massas cerâmicas de pavimento. Na formulação industrial é adicionado arenito e fonolito, conforme tabela 5. As massas são processadas e efetuados ensaios de distribuição granulométrica e análise térmica (diferencial, gravimétrica e dilatométrica). O efeito da composição com a temperatura máxima de sinterização nas propriedades tecnológicas é realizado através da determinação da retração linear, absorção de água, densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral. Fez-se, também, a determinação do coeficiente de dilatação térmica linear do sinterizado a 1150 °C, em função da composição.

5.3.1. PREPARAÇÃO DO PÓ GRANULADO, COMPACTAÇÃO E SECAGEM

a) Moagem

A tabela 10 apresenta as condições de moagem a úmido em moinho de bolas de laboratório e o resíduo em peneira 325 mesh (45µm) obtido em cada operação, de acordo com as condições citadas.

Tabela 10. Dados da moagem a úmido.

Massa	Umidade da barbotina (% massa)	Tempo de moagem(h)	Resíduo em peneira(%)
Massa 1	65,0	1,00	2,81
Massa 2	65,0	1,00	2,56
Massa 3	65,0	1,00	2,13
Massa 4	65,0	1,00	2,41
Massa 5	65,0	1,00	2,92

Para o tempo de moagem constante de 1,0 h, o resíduo em peneira 45µm praticamente não se alterou, com adição de arenito e fonolito na massa 1.

b) Compactação e retração de secagem

Para cada massa formulada, foram compactados corpos-de-prova, nas condições especificadas, para em seguida ser realizada a secagem a 110 °C até massa constante. A retração linear de secagem foi de 0,16%.

5.3.2. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS NÃO-PLÁSTICAS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O efeito da adição de arenito (5,0 e 10,0 g/100 g de massa) e fonolito (3,0 e 6,0 g/100 g de massa) na distribuição granulométrica, curvas ATD/ATG e dilatométrica está mostrado nas figuras 43 a 48.

a) Distribuição granulométrica das partículas primárias

O efeito na distribuição granulométrica das partículas primárias com a adição de arenito e fonolito na massa está mostrado nas figuras 43 e 44.

A análise das figuras mostra que a adição de arenito e fonolito, materiais com tamanho de partículas mais grossas (figuras 18 e 19), altera significativamente a distribuição granulométrica das partículas primárias das massas

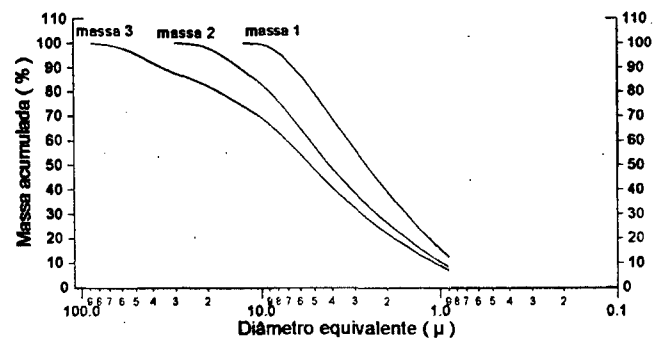


Fig. 43. Efeito da adição de fonolito na distribuição granulométrica das partículas primárias da massa cerâmica industrial.

formuladas moídas a úmido, de forma que, quanto maior a quantidade dessas matérias-primas não-plásticas, maiores os tamanhos das partículas (100 % das partículas menores que 10μm na massa 1, 30μm na massa 2, 90μm na massa 3, 25μm na massa 4 e 50μm na massa 5). O arenito introduzido na massa, apesar da maior quantidade, permite uma distribuição granulométrica mais estreita das partículas primárias. Esse efeito na moagem é justificado pelo fato do arenito ser um material mais duro, devido ao seu alto conteúdo em quartzo, causando um efeito de quebra maior nas demais partículas plásticas e não-plásticas [rod 94].

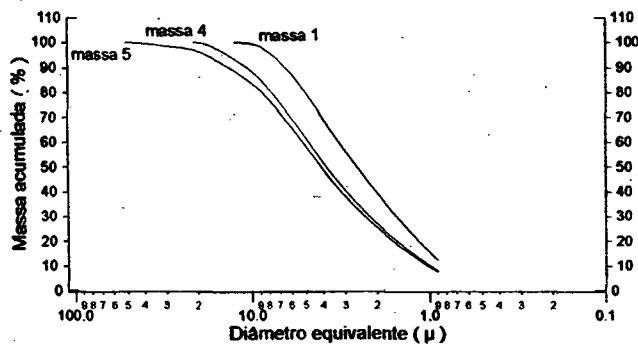


Fig. 44. Efeito da adição de arenito na distribuição granulométrica das partículas primárias da massa cerâmica industrial.

b) Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As curvas ATD e ATG para cada massa estão representadas nas figuras 45 e 46.

Nessas curvas, o pico é exotérmico para baixo.

O comportamento térmico das massas via ATD/ATG com a adição de fonolito e arenito envolve os fenômenos já discutidos com as matérias-primas básicas.

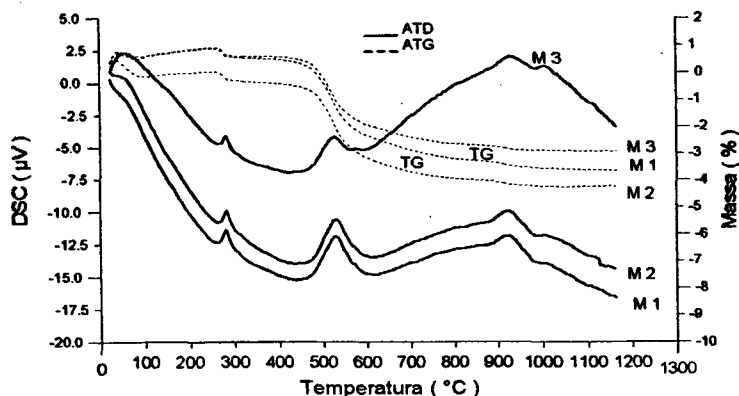


Fig. 45. Efeito da adição de fonolito nas curvas ATD/ATG da massa cerâmica industrial.

- Adição de fonolito

A adição de fonolito na massa não faz desaparecer o pico exotérmico (em menor intensidade) característico da formação de mulita, a 980 °C.

Os picos endotérmicos de desidratação a 200 - 300 °C, transformação do quartzo e eliminação de

grupos OH a 500 - 600 °C estão presentes [pap 94]. Observa-se, ainda, apesar da fraca intensidade, o pico da transformação do quartzo a 573 °C, nas massas. Aparece um pico endotérmico a 880 - 950 °C. Como não foi feita a difratometria de raios X e não há na literatura informações relacionadas com a evolução das curvas ATD para o caso dessa massa industrial, não foi possível a determinação dessa fase nessa faixa de temperatura.

O comportamento térmico das massas via ATD/ATG com a adição de fonolito e arenito envolve os fenômenos já discutidos com as matérias-primas básicas.

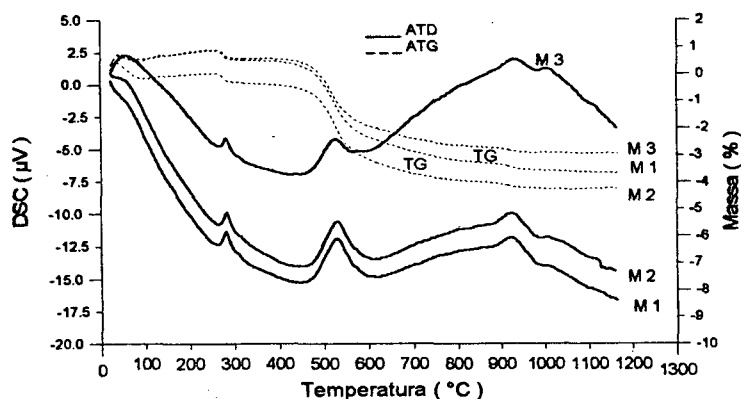


Fig. 45. Efeito da adição de fonolito nas curvas ATD/ATG da massa cerâmica industrial.

Observa-se, ainda, apesar da fraca intensidade, o pico da transformação do quartzo a 573 °C, nas massas. Aparece um pico endotérmico a 880 - 950 °C. Como não foi feita a difratometria de raios X e não há na literatura informações relacionadas com a evolução das curvas ATD para o caso dessa massa industrial, não foi possível a determinação dessa fase nessa faixa de temperatura.

O fonolito adicionado altera muito pouco o comportamento térmico da massa original.

- Adição da matéria-prima arenito

As formulações com a adição de arenito apresentam os mesmos picos do das massas com fonolito,

sendo que para uma maior quantidade de arenito na massa 5 (10 g/100 g de massa), observa-se o pico exotérmico da mulita um pouco mais intenso, devido à maior quantidade de caulinita, contida no arenito, que transforma-se na mulita a 980 °C.

- Adição de fonolito

A adição de fonolito na massa não faz desaparecer o pico exotérmico (em menor intensidade) característico da formação de mulita, a 980 °C.

Os picos endotérmicos de desidratação a 200 - 300 °C, transformação do quartzo e eliminação de

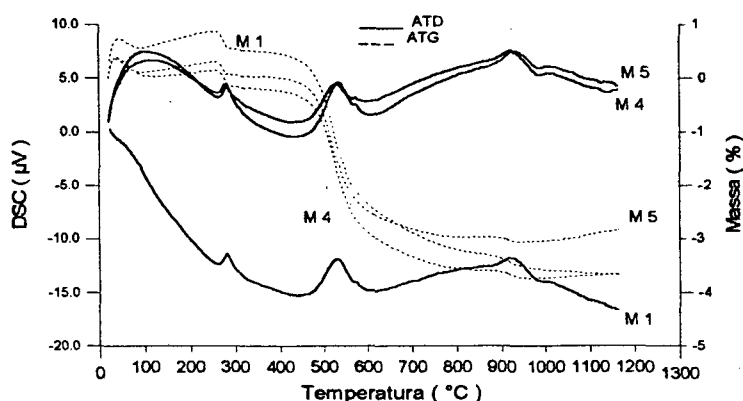


Fig. 46. Efeito da adição de arenito nas curvas ATD/ATG da massa cerâmica industrial.

Aparece também o pico da eliminação de grupos OH a 500 - 600 °C e o pico mais evidente da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do quartzo a 573 °C, figura 46, mais evidente nas massas 4 e 5, com maiores teores de arenito, o qual apresenta um elevado teor em quartzo.

Da mesma forma que para a adição do fonolito, aparece o pico endotérmico a 880 - 950 °C, conforme comentado anteriormente, cuja fase existente não foi possível determinar.

c) Dilatometria.

Os resultados da análise dilatométrica de 25 a 1200 °C estão mostrados nas figuras 47 e 48.

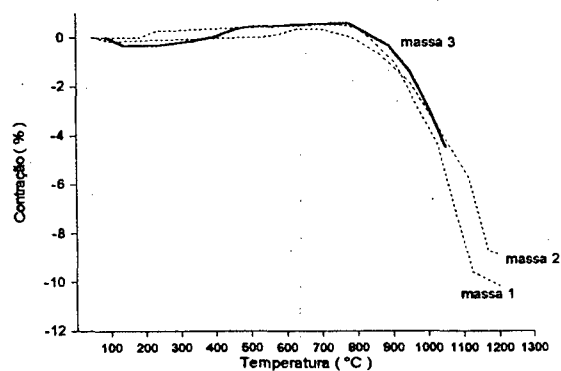


Fig. 47. Efeito da adição de fonolito nas curvas dilatométrica da massa cerâmica industrial.

realizado a uma temperatura máxima de 1050 °C, pois haveria a possibilidade da sua fusão a partir de 1100 °C, danificando o aparelho.

O arenito (figura 48) na massa intensifica a pressão do quartzo na massa 5, aumentando a dilatação nas temperaturas de 500 - 800 °C, uma vez que o arenito apresenta essa característica. A partir de 1000 °C intensifica-se o processo de densificação do material, iniciando a queima. Com o aumento da quantidade de arenito na massa, diminui a retração linear de sinterização da peça.

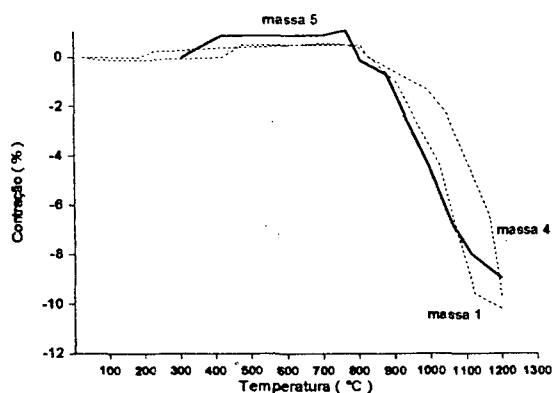


Fig. 48. Efeito da adição de arenito nas curvas dilatométricas da massa cerâmica industrial.

5.3.3. INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NÃO-PLÁSTICAS NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS A SECO

a) Densidade aparente a seco

O efeito do arenito e do fonolito na densidade aparente a seco está apresentado na figura 49 (valores médios de 60 corpos-de-prova). A tabela A-5 mostra a análise dos

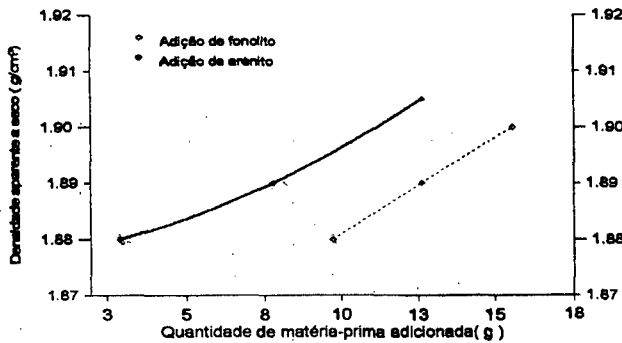


Fig. 49. Efeito da adição de fonolito e arenito na densidade aparente a seco da massa cerâmica industrial.

resultados obtidos com essa técnica experimental. A adição dessas matérias-primas aumenta a densidade aparente a seco ($1,88 \text{ g/cm}^3$ na massa 1, para aproximadamente $1,91 \text{ g/cm}^3$ na massa 5), o que pode ser atribuído ao aumento do número de partículas maiores, aumentando o empacotamento e diminuindo a porosidade total.

Os resultados têm desvio padrão máximo de $0,01 \text{ g/cm}^3$ e coeficiente de variação mais desfavorável de $0,63 \%$, indicando a baixa dispersão dos resultados.

b) Resistência mecânica a seco

Na figura 50 estão mostrados os valores médios para a resistência mecânica a seco por compressão diametral para as massas estudadas. Observa-se um efeito análogo ao da densidade aparente a seco: quanto maior o teor de fonolito ou arenito, maior a resistência mecânica a seco ($0,6 \text{ MPa}$ na massa 1, para $0,9 \text{ MPa}$ nas massas 3 e 5). O aumento da densidade aparente contribui para uma maior resistência.

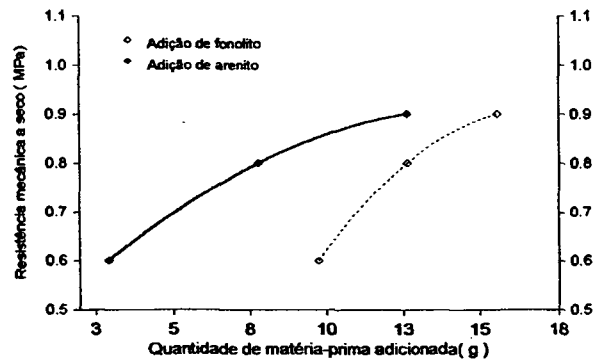


Fig. 50. Efeito da adição do fonolito e arenito na resistência mecânica a seco por compressão diametral da massa industrial.

Conforme já foi comentado anteriormente para as matérias-primas, esses resultados de resistência mecânica poderiam ser melhorados ensaiando uma quantidade maior de corpos-de-prova. Os resultados do gráfico foram determinados pela média de apenas 3 peças rompidas sem defeitos.

5.3.4. INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NÃO-PLÁSTICAS NO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA LINEAR DO SINTERIZADO

A figura 51 apresenta o efeito da adição de arenito e fonolito na massa para o coeficiente de dilatação térmica linear do queimado a 1150 °C. O arenito e o fonolito introduzidos na massa 1 aumentam o coeficiente de dilatação térmica linear ($67,5 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ na massa 1, para $69,7 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ na massa 3 e $71 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ na massa 5), indicando um efeito aditivo nessa propriedade, uma vez que essas matérias-primas básicas apresentam coeficientes de dilatação térmica maiores que a massa padrão ($83 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ do arenito, $90 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ para o fonolito).

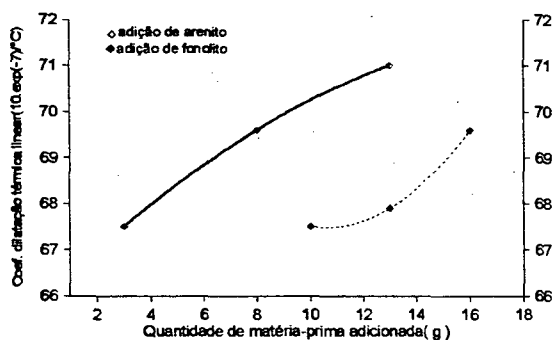


Fig. 51. Efeito da adição de fonolito e arenito no coeficiente de dilatação térmica linear na massa industrial

Esse incremento no coeficiente de dilatação térmica linear não é recomendado, uma vez que no processo de esmaltação do suporte, constituído pela massa cerâmica, podem ocorrer defeitos devido às diferenças de coeficientes de dilatação térmica dos dois materiais (esmalte e suporte).

5.3.5. INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NÃO-PLÁSTICAS NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

a) Diagrama de gresificação

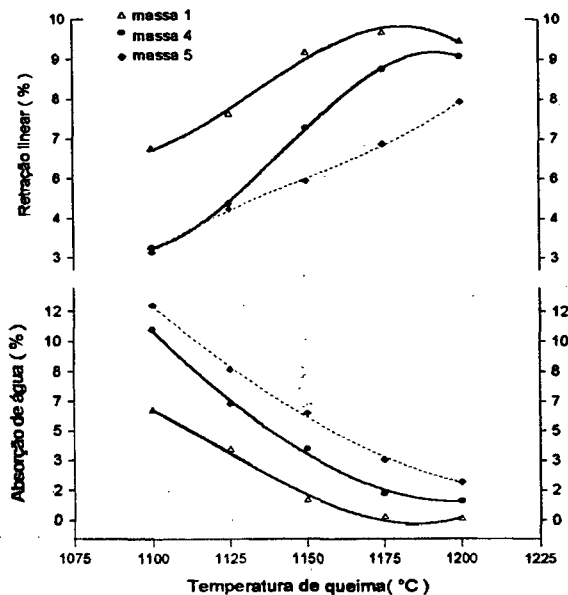


Fig. 53. Efeito da adição de arenito com a temperatura de sinterização na gresificação da massa cerâmica industrial.

fonolito (16 g/100 g de massa). A retração linear máxima é diminuída com a adição de fonolito, conforme curva dilatométrica (figura 47), devido a uma maior densidade aparente a seco das massas com maior quantidade de fonolito.

A introdução de arenito, matéria-prima que praticamente não sofre sinterização nas temperaturas de queima das massas cerâmicas, aumenta a temperatura de gresificação, que passa de 1180 °C na massa 1 (3 g/100

As figuras 52 e 53 apresentam os diagramas de gresificação das massas monoqueimas estudadas. As tabelas A-6 e A-7 mostram os resultados da determinação de sua dispersão dos resultados.

Os resultados mostram que a adição de fonolito (figura 52), matéria-prima com características de fundente, diminui a temperatura de gresificação (menor absorção de água), sendo de 1180 °C na massa 1 (10 g/100 g de massa) e cerca de 1160 °C na massa 3, a qual contém mais

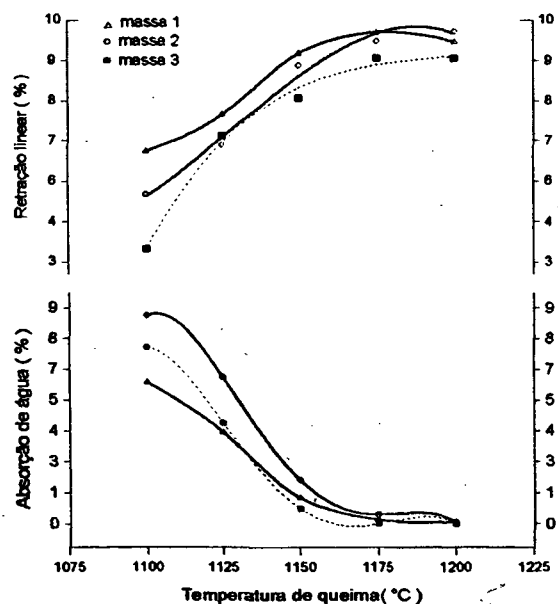


Fig. 52. Efeito da adição de fonolito em função da temperatura de sinterização na gresificação da massa cerâmica industrial.

g de massa), para valores superiores a 1200 °C na massa 5 (maior quantidade de arenito adicionado, 13 g/ 100 g de massa), figura 53.

A retração linear (tabela A-6) apresenta um desvio padrão máximo de 0,23 % e coeficiente de variação mais desfavorável de 4,21 %, indicando uma baixa dispersão dos resultados.

A absorção de água (tabela A-7) tem desvio padrão máximo de 0,05 % para valores muito baixos de absorção de água (0,6 %) e coeficiente de variação de 4,13 %, fornece uma baixa dispersão dos resultados.

Como ocorreu com as matérias-primas, valores muito baixos de absorção e retração linear dificultam obter uma menor dispersão dos resultados dessas propriedades. A utilização de corpos-de-prova de maiores dimensões poderia reduzir ainda mais a dispersão.

b) Densidade aparente e resistência mecânica do sinterizado

As figuras 54 e 55 apresentam os resultados dos valores médios para a densidade aparente e a resistência mecânica por compressão diametral. A tabela A-8 mostra a determinação da dispersão das medidas obtidas para a densidade aparente.

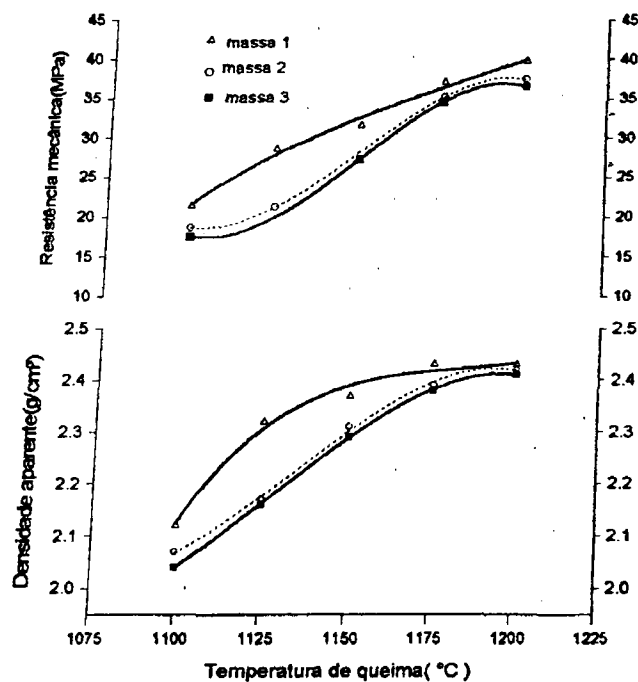


Fig. 54. Efeito da adição de fonolito com a temperatura de sinterização na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral da massa cerâmica.

Os resultados mostram que o comportamento da densidade aparente no queimado é similar ao da retração linear, figuras 52 e 53, sendo obtidas densidades elevadas, em torno de 2,4 g/cm³ a 1200 °C para as massas cerâmicas.

Como aconteceu em outras etapas do trabalho, os resultados da resistência mecânica poderiam ser melhorados com a utilização de mais corpos-de-prova nos ensaios. Para a média obtida de 3 peças, a resistência mecânica aumenta com a temperatura de queima, mas diminui com a adição das matérias-primas arenito e fonolito; a adição de arenito causa uma maior queda da resistência mecânica por compressão diametral (39,8 MPa na massa 1 para 32,5 MPa na massa 4 e 30,0 MPa na massa 5). Com o fonolito também ocorre diminuição da resistência mecânica por compressão diametral: 37,5 MPa na massa 2 e 36,6 MPa na massa 3. A menor queda da resistência no fonolito pode ser atribuída à maior formação de fase líquida, o que aumenta o grau de sinterização, para a mesma temperatura de queima.

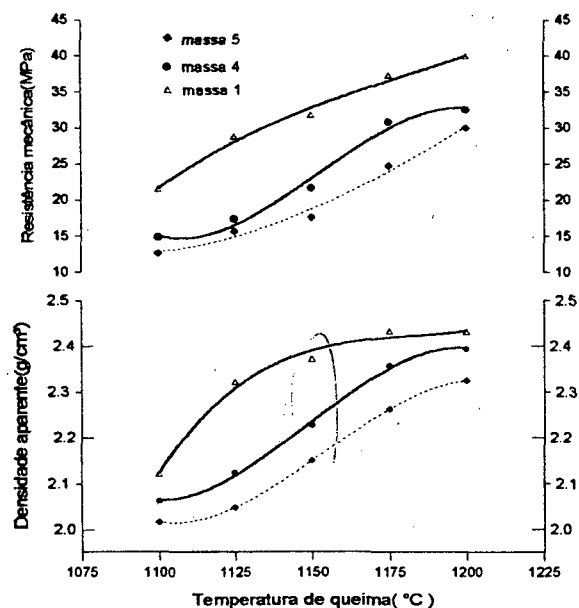


Fig. 55. Efeito da adição de arenito com a temperatura de sinterização na densidade aparente e resistência mecânica por compressão diametral da massa cerâmica industrial.

A densidade aparente (tabela A-8) apresenta desvio padrão máximo de 0,037 g/cm³ e coeficiente de variação mais desfavorável de 1,87 %, que se traduz em uma baixíssima dispersão dos resultados de medida.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos neste estudo, podem ser deduzidas as seguintes conclusões, considerando as propriedades de matérias-primas e a influência da adição de arenito e fonolito nas propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica industrial monoqueima para pavimento.

6.1.1. Propriedades de matérias-primas cerâmicas

- As argilas A e B apresentam propriedades que permitem aplicá-las para a fabricação de pavimento cerâmico por monoqueima, pois as mesmas mostraram excelentes propriedades a seco (elevadas densidade aparente e resistência mecânica) e no sinterizado (baixas absorção de água e retração linear, elevada resistência mecânica). O coeficiente de dilatação térmica linear é próximo da massa cerâmica, o que é importante, uma vez que afeta muito pouco o valor do coeficiente de dilatação térmica linear do composto. Isso possibilita uma maior escolha na proporção dessas argilas quando no desenvolvimento de uma formulação. A argila C e o caulim, apesar das baixas propriedades a seco (densidade aparente e resistência mecânica) e queimado (alta retração linear e absorção de água), possuem, em suas composições mineralógicas, elevados teores de caulinita, o que confere mais estabilidade térmica ao composto durante o processamento (sinterização). Os resultados mostram, também, que as argilas e o caulim praticamente não apresentam perda por calcinação, o que é muito bom para o processo de monoqueima. Assim, as matérias-primas plásticas estudadas são adequadas para o uso em massas cerâmicas para pavimento pelo processo de monoqueima.

- As matérias-primas não-plásticas com características fundentes, o fonolito e o filito, mostraram uma boa capacidade de formação de fase líquida, comprovada na dilatometria e no diagrama de gresificação, pois a partir de 1000 °C observa-se uma brusca retração linear e

muito baixa absorção de água no queimado a 1200 °C, acompanhada de uma elevada densidade aparente nessa temperatura de queima, o que traduz uma baixa porosidade por formação de fase líquida. O fonolito apresentou um efeito maior de fundência que o filito.

- O talco e o arenito têm comportamento diferentes. O talco apresenta elevada densidade aparente a seco. No queimado, o talco tem baixa retração linear e alta absorção de água, sendo o material de maior coeficiente de dilatação térmica linear. O arenito praticamente não sofre alteração nas propriedades com a temperatura de queima até 1200 °C, o que o identifica como material inerte.

- O tratamento dos resultados obtidos para a avaliação da dispersão na determinação das propriedades tecnológicas mostrou que para baixas retração linear e absorção de água, a dispersão é alta, devido às pequenas dimensões lineares e massa dos corpos-de-prova. Para a densidade aparente, entretanto, os resultados apresentaram uma baixa dispersão.

6.1.2. Influência das matérias-primas arenito e fonolito nas propriedades da massa industrial

- A adição de fonolito em uma massa industrial melhora ligeiramente as propriedades a seco (densidade aparente e resistência mecânica) e diminui a temperatura de gresificação. Por outro lado, aumenta o coeficiente de dilatação térmica linear, que pode causar problemas na esmaltação, devido a uma maior diferença em relação ao coeficiente de dilatação térmica do esmalte, originando defeitos na peça. A resistência mecânica via compressão diametral, não obstante serem utilizados apenas 3 peças por ensaio, mostrou uma tendência de diminuir com a adição de fonolito na massa industrial.

- O arenito adicionado na massa padrão industrial também melhora ligeiramente as propriedades a seco (densidade aparente e resistência mecânica). Em contrapartida, aumenta a temperatura de gresificação, ou seja, é necessário uma maior temperatura para atingir os valores de absorção de água da massa industrial. O valor do coeficiente de dilatação térmica linear é mais alto, além da mais baixa resistência mecânica por compressão diametral.

- A utilização dessas matérias-primas em quantidades maiores que a da massa industrial padrão não melhora, como um todo, as suas propriedades tecnológicas. O fonolito até que poderia ser utilizado em maior quantidade, dependendo de um estudo em escala industrial. O arenito, definitivamente, não seria utilizado em maior quantidade, pois além do prejuízo nas

propriedades, aumenta a temperatura de gresificação, o que eleva o consumo de energia e o custo do produto final.

- O tratamento dos resultados obtidos para as massas cerâmicas apresentou o mesmo comportamento que para as matérias-primas.

6.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar este trabalho, são feitas as seguintes recomendações, as quais são sugestões para futuros trabalhos:

- É extremamente importante se determinar a composição mineralógica no sinterizado, através de difração de raios X, o que complementa as técnicas de análises ATD/ATG e dilatométricas, determinando as fases presentes em cada temperatura de sinterização no produto final. Esse estudo pode diagnosticar muitos problemas da indústria cerâmica. Nesse trabalho, não foi possível fazê-lo, pois foi dada uma ênfase maior às características tecnológicas, abrangendo condições de processamento da cerâmica vermelha (temperatura de sinterização de 800 a 950 °C) e de pavimento (1000 a 1200 °C), o que originou uma sobrecarga de ensaios e informações, de forma que não havia recursos humanos e técnicos para as análises.

- Um estudo mais completo deverá analisar os efeitos microestruturais (forma e estrutura de poros, defeitos, etc), utilizando os microscópios óticos e de varredura (MEV).

- Em um próximo trabalho, devem ser utilizados corpos-de-prova de maiores dimensões e em maior quantidade (foram usados apenas seis), para minimizar os erros experimentais e aumentar a confiabilidade dos resultados, principalmente nas medidas de absorção de água, retração linear e resistência mecânica via compressão diametral.

- Também, em um próximo trabalho, deve ser estudado o efeito de matérias-primas e/ou temperatura de sinterização na expansão por umidade das massas cerâmicas, que é uma importante propriedade tecnológica.

- O comportamento reológico das barbotinas também deve ser considerado num trabalho futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [amo 82]. AMORÓS ALBARO, J.L.; ESCARDINO BENLLOCH, A.; ENRIQUE NAVARRO, J.E. et alii. Estudio de la compactación de soportes cerámicos de pavimento e revestimiento (I). Influencia del tamaño de granulo de atomizado. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, Valencia, v. 21, n. 4, p. 245-250, set./out. 1982.
- [amo 83]. AMARÓS ALBARO, J.L.; BELTRÁN PORCAR, V.; NEGRE MEDALL, A. et alii. Estudio de la compactación de soportes cerámicos de pavimentos e revestimientos (II). Influencia de la presion y humedad de prensado. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, Valencia, v. 22, n. 1, p. 9-17, jan./fev. 1983.
- [amo 84]. AMORÓS ALBARO, J.L.; BLASCO FUENTES, A.; ENRIQUE NAVARRO, J.E. et alii. Variables en la compactación de soportes cerámicos de pavimentos y revestimiento. **Técnica Cerámica**, Barcelona, n. 105, p. 792-812, fev. 1984.
- [amo 85]. AMORÓS ALBARO, J.L.; BELTRÁN PORCAR, V.; BLASCO FUENTES, A. et alii. Técnicas experimentales del control de la compactación de pavimentos e revestimientos cerámicos. **Técnica Cerámica**, Barcelona, n. 116, p. 1234-1246, fev. 1985.
- [amo 90]. AMORÓS ALBARO, J.L.; MORENO, A.; ORTS, A. et alii. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción (II). Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas em cocido. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, Valencia, v. 29, n. 3, p. 151-158, mai./jun. 1990.
- [bag 91]. BAGÁN VARGAS, V. **Efecto de las condiciones de operación en las diferentes etapas del processo sobre las propiedades y características de pavimento de muy baja porosidade.** Castellón, 1991. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Departament d'Enginyeria Química, Universitat de Valencia.
- [bal 92]. BALLBÉ, E.; FUENTE, C. de la; JUAN, M.A. et alii. Gestión geologica en la extracción de materias primas cerámicas (I). **Técnica Cerámica**, Barcelona, n. 201, p.140-151, abr. 1992.

- [ber 94]. BERNARDIN, A.M. **Delineamento de experimentos utilizando as técnicas de Taguchi para formulação de massa cerâmica.** Florianópolis, 1994. Dissertação (Mestrado em Fabricação Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [boi 94]. BOIX, A.; GARGALLO, L.; JORDÁN, M.M. et alii. **Mineralogia y propiedades tecnológicas de arcillas utilizadas en el sector pavimento-revestimiento cerámico. Técnica Cerámica, Barcelona, n. 224, p. 404-413, jun. 1994.**
- [ccb 92]. CENTRO CERÂMICO DO BRASIL. **Curso de fabricação de revestimento cerâmico.** São Paulo, 1992.
- [coe 91]. COELHO, C. **Efeito dos parâmetros de processo na compactação de pós cerâmicos.** Florianópolis, 1991. Dissertação (Mestrado em Fabricação Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [cbc 94]. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA; 2º ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES. (38.: Blumenau). **Caracterização de uma cerâmica via ensaio de compressão diametral.** São Paulo : ABC, 1994.
- [dám 94]. DÁMASO PADRÓS, P. **Comportamento térmico de las arcillas. Resultados de los análisis dilatométricos. Técnica Cerámica, Barcelona, n. 225, p. 486-495, jul. 1994.**
- [esc 81]. ESCARDINO BENLLOCH, A.; AMORÓS ALBARO, J.L.; ENRIQUE NAVARRO, J.E. **El diagrama de gresificación en la fabricación de pavimento de gres. Cerâmica Información, Valencia, n. 84, p. 211-220, mai. 1981.**
- [fue 92]. FUENTE, C. de la; BOIX, A.; SANFELIU, T. **La investigación mineralógica en la materias primas cerámicas. Técnica Cerámica, Barcelona, n. 207, p. 659-670, out. 1992.**
- [gal 94]. GALINDO RENAU, R. **Pastas y vidrados na fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.** 1. ed. Castellón : Faenza Editrice Iberica, 1994.
- [man 95]. MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; ROMAGNOLI, M. **Porcelainized Stoneware Tile. American Ceramic Society Bulletin, New York, v. 74, n. 5, p. 76-79, mai. 1995.**
- [mil 70]. MILOT, G. **Geology of clays.** London : Chapman & Hall, 1970.

- [mor 93]. MORGADO, A.F. **Caracterização cerâmica de algumas argilas e caulins de Santa Catarina.** São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo.
- [pap 94]. PAPARGYRIS, A.D.; BOTIS, A.F. et alii. Termal analysis of bricks clays. **American Ceramic Society Bulletin**, New York, v. 73, n. 12, p. 53-55, dez. 1994.
- [rod 94]. RODRIGUES NETO, J.B. **Caracterização do processo de moagem de uma massa cerâmica grês.** Florianópolis, 1994. Dissertação (Mestrado em Fabricação Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [rui 94]. RUIZ, R; FUENTE, C. de la; BOIX, A. et alii. Estudio mineralógico de um yacimiento de pegmatitas con vistas a la obtención de feldspatos para la indústria cerámica. **Técnica Cerámica**, Barcelona, n. 221, p. 163-170, mar. 1994.
- [san 89]. SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2. ed. São Paulo : Editora Edgard Blücher, 1989.
- [sin 63]. SINGER, S.S. **Industrial ceramics.** 1. ed. London : Chapman and Hall Ltd, 1963.
- [unv 85]. UNIVERSIDADE DE VALENCIA. Instituto de Química Técnica. **Tecnologia Cerámica.** v. 2, Valencia : Imprenta V. Taroucher, 1985.

ANEXO

TABELAS DOS TRATAMENTOS DE DADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS NO COMPACTADO SECO E SINTERIZADO

Tabela A-1. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos na determinação da densidade aparente a seco.

Matéria-prima	Argila A	Argila B	Argila C	Caulim	Arenito	Fonolito	Filito	Talco
S (g/cm ³)	0,0179	0,0081	0,0071	0,0120	0,0098	0,0068	0,0090	0,0224
C _v (%)	0,93	0,42	0,44	0,65	0,59	0,47	0,57	1,17

Tabela A-2. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a determinação da retração linear.

Matéria-prima	Análise	Temp. (°C)									
		800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
Argila A	S (%)	0,016	0,093	0,012	0,028	0,068	0,043	0,060	0,093	0,129	0,060
	C _v (%)	8,43	7,01	8,45	7,07	5,69	2,10	1,87	1,87	1,70	0,69
Argila B	S(%)	0,012	0,017	0,017	0,017	0,050	0,082	0,059	0,107	0,104	0,105
	C _v (%)	4,04	5,00	9,80	5,70	4,02	3,76	1,80	1,89	1,46	1,37
Argila C	S(%)	0,083	0,069	0,056	0,085	0,106	0,073	0,046	0,130	0,267	0,272
	C _v (%)	4,46	3,24	2,39	2,03	2,24	1,48	0,86	2,08	2,46	1,99
Caulim	S(%)	0,031	0,068	0,046	0,077	0,077	0,047	0,050	0,068	0,068	0,099
	C _v (%)	4,40	1,57	5,28	5,60	4,75	2,65	2,17	1,57	1,33	1,66
Arenito	S(%)	0,012	0,012	0,012	0,008	0,012	0,012	0,015	0,021	0,012	
	C _v (%)	9,94	5,28	6,64	7,02	9,80	4,02	4,45	5,74	4,18	
Fonolito	S(%)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,062	0,151	0,285		
	C _v (%)	9,82	6,62	9,80	7,00	4,15	3,78	1,80	1,84		
Filito	S(%)	0,024	0,023	0,018	0,027	0,024	0,066	0,158	0,151	0,199	
	C _v (%)	3,01	2,05	1,44	2,53	6,69	2,13	2,47	2,23	1,73	
Talco	S(%)	0,012	0,015	0,028	0,035	0,042	0,029	0,036	0,051	0,068	
	C _v (%)	6,96	6,74	6,04	2,33	2,56	1,65	1,66	1,78	1,85	

Tabela A-3. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a determinação da absorção de água.

Matéria-prima	Análise	Temp. (°C)									
		800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
Argila	S (%)	0,2912	0,1441	0,2996	0,1742	0,2824	0,2209	0,2017	0,1360	0,066	0,002
A	C _v (%)	1,61	0,86	1,82	1,12	1,84	1,58	1,77	1,58	1,90	0,11
Argila	S (%)	0,186	0,303	0,148	0,226	0,273	0,171	0,186	0,112	0,083	0,038
B	C _v (%)	1,13	1,91	0,97	1,54	1,92	1,36	1,74	1,85	2,70	6,13
Argila	S (%)	0,442	0,199	0,267	0,221	0,503	0,170	0,512	0,708	0,332	0,512
C	C _v (%)	1,63	0,74	1,00	0,91	2,10	0,71	2,15	3,21	2,39	2,27
Caulim	S (%)	0,264	0,254	0,253	0,307	0,128	0,230	0,389	0,364	0,405	0,506
	C _v (%)	1,51	1,39	1,37	1,71	0,72	1,31	2,34	2,83	3,61	4,68
Arenito	S (%)	0,617	0,437	0,437	0,530	0,187	0,100	0,186	0,112	0,481	
	C _v (%)	2,60	1,89	1,92	2,30	0,79	0,42	0,78	0,47	2,02	
Fonolito	S (%)				0,286	0,396	0,537	0,174	0,033		
	C _v (%)				0,93	1,32	2,07	1,38	1,52		
Filito	S (%)					0,533	0,349	0,252	0,233	0,069	
	C _v (%)					1,96	1,73	1,95	1,83	2,54	
Talco	S (%)	0,276	0,260	0,145	0,318	0,319	0,288	0,294	0,287	0,204	
	C _v (%)	1,78	1,62	0,89	1,99	1,91	1,75	1,84	1,88	1,64	

Tabela A-4. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a densidade aparente no sinterizado.

Matéria-prima	Análise	Temp. (°C)									
		800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
Argila	S (%)	0,004	0,002	0,004	0,006	0,014	0,009	0,008	0,039	0,020	0,008
A	C _v (%)	0,20	0,09	0,21	0,30	0,73	0,44	0,39	1,85	0,86	0,32
Argila	S (%)	0,003	0,005	0,004	0,012	0,012	0,011	0,019	0,025	0,016	0,016
B	C _v (%)	0,17	0,28	0,25	0,67	0,63	0,58	0,92	1,15	0,70	0,69
Argila	S (%)	0,009	0,005	0,003	0,011	0,007	0,003	0,023	0,020	0,063	0,031
C	C _v (%)	0,56	0,29	0,22	0,65	0,41	0,20	1,40	1,16	1,17	1,38
Caulim	S (%)	0,008	0,008	0,007	0,015	0,007	0,007	0,018	0,024	0,021	0,033
	C _v (%)	0,47	0,48	0,40	0,83	0,43	0,36	0,98	1,20	1,05	1,60
Arenito	S (%)	0,004	0,003	0,004	0,015	0,004	0,004	0,004	0,004	0,001	
	C _v (%)	0,26	0,21	0,23	0,94	0,24	0,23	0,24	0,25	0,91	
Fonolito	S (%)	0,006	0,003	0,010	0,001	0,0,10	0,028	0,036	0,042		
	C _v (%)	0,59	0,21	0,67	0,09	0,68	1,31	1,86	1,77		
Filito	S (%)	0,008	0,008	0,003	0,016	0,025	0,019	0,017	0,034	0,036	
	C _v (%)	0,55	0,51	0,22	1,10	1,62	1,14	0,88	1,77	1,55	
Talco	S (%)	0,012	0,004	0,005	0,012	0,004	0,005	0,009	0,023	0,0,10	
	C _v (%)	0,64	0,23	0,28	0,65	0,22	0,27	0,49	1,15	0,56	

Tabela A-5. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a densidade aparente a seco das massas monoqueimas.

Formulação	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
S (g/cm ³)	0,005	0,012	0,011	0,007	0,011
C _v (%)	0,27	0,63	0,57	0,38	0,59

Tabela A-6. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a retração linear das massas.

Matéria-prima	Análise	Temp. (°C)				
		1100	1125	1150	1175	1200
Massa 1	S (%)	0,1794	0,2353	0,1554	0,1269	0,2002
	C _v (%)	2,81	3,19	1,71	1,32	2,13
Massa 2	S (%)	0,0731	0,1066	0,1066	0,0731	0,1157
	C _v (%)	1,41	1,63	1,22	0,78	1,19
Massa 3	S (%)	0,1554	0,1794	0,1158	0,1541	0,0579
	C _v (%)	4,21	2,64	1,48	1,72	0,65
Massa 4	S (%)	0,0977	0,1955	0,1397	0,1977	0,2188
	C _v (%)	2,71	2,84	2,00	2,29	2,44
Massa 5	S (%)	0,1235	0,1058	0,1386	0,2136	0,2039
	C _v (%)	3,55	2,24	2,51	3,27	2,64

Tabela A-7. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a absorção de água.

Matéria-prima	Análise	Temp. (°C)				
		1100	1125	1150	1175	1200
Massa 1	S (%)	0,1393	0,1210	0,0387	0,0002	0,0002
	C _v (%)	2,28	3,07	3,46	0,09	0,18
Massa 2	S (%)	0,3371	0,2349	0,0431	0,0111	0,0005
	C _v (%)	3,75	3,71	2,29	1,76	0,54
Massa 3	S (%)	0,1887	0,1203	0,0340	0,0000	0,0000
	C _v (%)	2,47	2,78	5,20		
Massa 4	S (%)	0,2310	0,2213	0,1010	0,0513	0,0440
	C _v (%)	2,17	3,39	2,29	3,41	4,13
Massa 5	S (%)	0,2327	0,2608	0,2214	0,0698	0,0796
	C _v (%)	1,94	3,08	3,20	2,06	3,72

Tabela A-8. Avaliação da dispersão dos resultados obtidos para a densidade aparente no sinterizado.

Matéria-prima	Análise	Temp. (°C)				
		1100	1125	1150	1175	1200
Massa 1	S (%)	0,0310	0,0265	0,0442	0,0011	0,0073
	C _v (%)	1,46	1,13	1,87	0,05	0,30
Massa 2	S(%)	0,0296	0,0310	0,0340	0,0374	0,0020
	C _v (%)	1,44	1,47	1,49	1,58	0,08
Massa 3	S(%)	0,0277	0,0122	0,0116	0,0220	0,0051
	C _v (%)	1,35	0,54	0,49	0,91	0,21
Massa 4	S(%)	0,0147	0,0271	0,0340	0,0291	0,0130
	C _v (%)	0,71	1,28	1,53	1,24	0,54
Massa 5	S(%)	0,0138	0,0285	0,0187	0,0210	0,0240
	C _v (%)	0,68	1,39	0,87	0,93	1,03